Untersuchungen zur 1.3-Wanderungsmöglichkeit von N-Substituenten am Beispiel des N, N'- Dimethylbenzamidins

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
HANS-MICHAEL WOLFF
aus Vechta

Marburg 1978

Fotodruck Symon und Wagner OHG · 3550 Marburg · Biegenstraße 5

Untersuchungen zur 1.3-Wanderungsmöglichkeit von N-Substituenten am Beispiel des N, N'- Dimethylbenzamidins

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
HANS-MICHAEL WOLFF
aus Vechta

Marburg 1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 13.12.1978
Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.1978
Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hartke
Mitberichterstatter: Prof. Dr. G. Seitz

Die vorliegende Arbeit entstand am
Institut für Pharmazeutische Chemie
und Lebensmittelchemie der
Philipps-Universität in Marburg/Lahn
auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Klaus Hartke.

Für seine großzügige Unterstützung
und seinen stets hilfreichen Rat
möchte ich Herrn Professor Hartke
an dieser Stelle herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546006_0016

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	N-Alkoxy(bzw. -thioalkoxy, alkylamino)-methyl- und N-allyl-substituierte N,N'-Dimethylbenzamidine	5
2.1.	Synthesewege	6
2.2.	Spektrale Daten; Ergebnis der Hochtemperaturmessungen	11
2.3.	Rotationshinderung an der CN-Einfachbindung; sterische Betrachtungen	13
2.4.	Deutung der experimentellen Ergebnisse; Umsetzung mit Acetonitril	19
3.	Nucleophile Addition von N,N'-Dimethylbenzamidin (1) an aktivierte Doppelbindungen	22
3.1.	Umsetzungen von 1 mit Alkoxymethylenmalodinitrilen	24
3.2.	Umsetzung von 1 mit Propiolsäureethylester	34
4.	N-Monoarylsubstituierte Benzamidine	36
4.1.	N-(2,4-Dinitro)phenyl-N,N'-dimethylbenzamidin (23)	37
4.1.1.	Wege zur Strukturaufklärung des thermischen Zyklisierungsproduktes von 23; chemische Eigenschaften des Benzimidazoliumnitrits 24	40
4.1.2.	Zur Zyklisierungsmöglichkeit N-arylsubstituierter Benzamidine	46
4.1.3.	Spektrale Daten der Benzimidazoliumsalze	51
4.2.	N-(2,4-Dinitro)phenyl-N'-ethyl-N-methylbenzamidin (41a)	55

		Seite
4.2.1.	Darstellung und Eigenschaften	56
5.	Derivate des N,N'-Dimethylbenzamidins mit Elementen der 4., 6. und 7. Hauptguppe als N-Substituenten	62
5.1.1.	Kovalente Amidin-Elementverbindungen der Kohlenstoff-Homologen Silicium, Germanium Zinn und Blei	62
5.1.2.	N-Trimethylsilyl-N,N'-dimethylbenzamidin	65
5.2.	Derivate des N,N'-Dimethylbenzamidins mit Schwefel und Chlor als N-Substituenten	68
5.2.1.	Sulfenamidine	68
5.2.2.	(N,N'-Dimethyl)benzamidino-diphenylsulfonium--hexafluoroantimonat	70
5.2.3.	N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin	75
6.	N,N'-Dimethylbenzamidinderivate des Phosphors, Arsens und Antimons	79
6.1.	Eigenschaften des N-diphenylphosphinyl-substituierten N,N'-Dimethylbenzamidins	80
6.2.1.	Umsetzungen von N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin mit Triphenylphosphin und Triphenylphosphit	82
6.2.2.	1.3-Tautomerie der Triphenylphosphoniumgruppe; Diskussion der spektralen Daten	84
6.3.	(N,N'-Dimethyl)benzamidino-triphenylarsonium--chlorid	90
6.4.	N,N'-Dimethylbenzamidinderivate des Antimons	98
6.4.1.	Darstellung und Eigenschaften	98
6.4.2.	Spektroskopische Untersuchungen	104
7.	Ausblick	118
8.	Zusammenfassung	121

Experimenteller Teil

Seite

Allgemeine Bemerkungen 128

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kondensation des N,N'-Dimethylbenzamidins (1) mit den Halogeniden R-X 130

N,N'-Dimethyl-N-methoxymethylbenzamidin (2) 131

N,N'-Dimethyl-N-thiomethoxymethylbenzamidin (3) 132

N-Diethylaminomethyl-N,N'-dimethylbenzamidin (4) 133

N-Allyl-N,N'-dimethylbenzamidin (5) 134

N,N'-Dimethyl-N-methylbenzamidin (6) 135

4-Amino-1,3-dimethyl-2-phenylbenzimidazolium--chlorid (9) 136

N-[6-(5-Cyan-1,3-dimethyl-4-ethyl-2-phenyl-3,4-dihydro)pyrimidinio]iminomethyl-dicyanmethanid (14) 137

5-Cyan-1,3-dimethyl-2-ethoxy-4-(2,2-dicyan)ethenylimino-2-phenyl-1,3-diaza-5-cyclohexen (15) 138

5-Cyan-1,3-dimethyl-4-(2,2-dicyan)ethenylimino-2--methoxy-2-phenyl-1,3-diaza-5-cyclohexen (16) 139

N,N'-Dimethylbenzamidinium-1,1-dicyan-3-nitro-2--phenyl-2-propen-1-id (21) 140

3-[N-Methyl-N-(N-methyl)benzimidoyl]aminoacrylsäureethylester (22) 141

N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenylbenzamidin (23) 142

1,3-Dimethyl-2-phenyl-5-nitrobenzimidazolium--nitrit (24) 143

1,3-Dimethyl-2-phenyl-5-nitrobenzimidazolium--perchlorat (24a) 145

N-Methyl-N-(2-methylamino-5-nitro)phenylbenzamid (30) 146

N-Methyl-N-(2-methylnitrosamino-5-nitro)phenylbenzamid (31) 147

Seite

N,N'-Dimethyl-(4-methoxy)benzamidin (32) 149

N,N'-Dimethyl-(4-nitro)benzamidin (33) 150

N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenyl-(4-methoxy)-benzamidin (34) 151

N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenyl-(4-nitro)-benzamidin (35) 152

1,3-Dimethyl-2-(4-methoxy)phenyl-5-nitrobenzimidazolium-nitrit (36) 153

1.3-Dimethyl-2-(4-nitro)phenyl-5-nitrobenzimidazolium-nitrit (37) 155

N,N'-Dimethyl-N-(2-nitro)phenylbenzamidin (38) 156

1,3-Dimethyl-2-phenylbenzimidazolium-nitrit (39) 157

N,N'-Dimethyl-N-(2-chlor)phenylbenzamidin (40a) 159

N-Methyl-N'-(2-nitro)phenylbenzamidin (40b) 160

N-Methyl-N'-(2-chlor)phenylbenzamidin (40c) 161

N-(2,4-Dinitro)phenyl-N'-ethyl-N-methyl-benzamidin (41a) 162

N,N'-Dimethyl-N-trimethylsilylbenzamidin (45) 164

N,N'-Dimethyl-N-phenylsulfenylbenzamidin (47) 165

N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenylsulfenyl-benzamidin (48) 166

N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin (49) 167

N^1-Methyl-N^1-(N^3-methyl)benzimidoylamino-diphenyl-sulfonium-hexafluoroantimonat (50) 168

N-Cyan-N,N'-dimethylbenzamidin (51) 169

N,N'-Dimethyl-N-diphenylphosphinylbenzamidin (52) 170

N^1-Methyl-N^1-(N^3-methyl)benzimidoylamino-triphenyl-phosphonium-chlorid (53) 171

Seite

N^1-Methyl-N^1-(N^3-methyl)benzimidoylamino-triphenylphosphonium-perchlorat (53a) 173

N^1-Methyl-N^1-(N^3-methyl)benzimidoylamino-triphenylarsonium-chlorid (57) 174

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Amidinino-stiborane 68 175

Chlor-(N,N'-dimethyl)benzamidino-triphenyl-stiboran (68a) 176

Dichlor-(N,N'-dimethyl)benzamidino-diphenyl-stiboran (68b) 177

(N,N'-Dimethyl)benzamidino-phenyl-trichlor-stiboran (68c) 178

(N,N'-Dimethyl)benzamidino-tetrachlorstiboran (68d) 178

Literaturverzeichnis 180

Theoretischer Teil

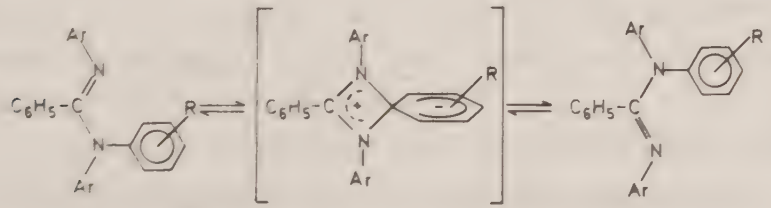
1. Einleitung

Intramolekulare Wanderungen einer Gruppe X (z.B. X = C=O, C=S, C=N) zwischen zwei nucleophilen Zentren Y und Z (z.B. Y,Z = NH, OH, SH) wurden bereits in zahlreichen Systemen festgestellt und intensiv untersucht [1]. Ein bekanntes Beispiel einer irreversiblen 1.3-Verschiebung stellt die Chapman-Umlagerung dar [2,3], die zur präparativen Gewinnung N,N-disubstituierter Säureamide und unsymmetrischer Diarylamine aus den entsprechenden Imidoestern genutzt werden kann (s. Gl. 1). Schon 1930 gelang es

(1)

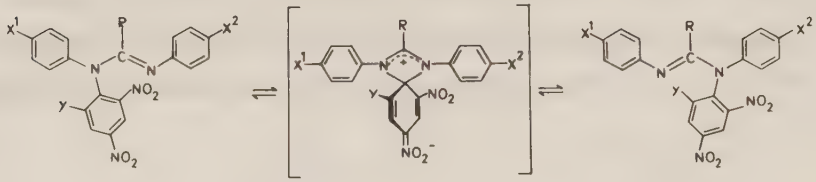
Chapman [4], ebenfalls eine 1.3-Wanderungsmöglichkeit von Phenylresten in N,N,N'-triarylsubstituierten Amidinen nachzuweisen; als Übergangszustand der in diesem Fall reversiblen 1.3-Verschiebung wurde ein Spirozyklus vorgeschlagen, der aus einem nucleophilen Angriff des Iminstickstoffs am wandernden Arylrest resultiert (Gl. 2).

(2)



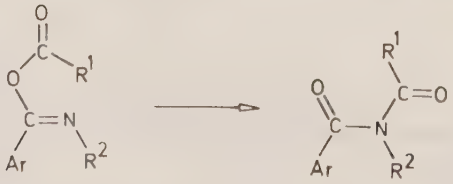
Kürzlich bestätigten Minkin et al. [5] mit Hilfe moderner spektroskopischer Methoden die Ergebnisse Chapmans an N,N'--Diphenylamidinen mit Tri- bzw. Dinitroaromaten als wandernde Gruppen. Durch die Einführung der stark elektronenziehenden Nitrogruppen konnte die Austauschgeschwindigkeit des Arylrestes der ^{1}H-NMR-Zeitskala angepaßt und so über eine Linienformanalyse

(3)

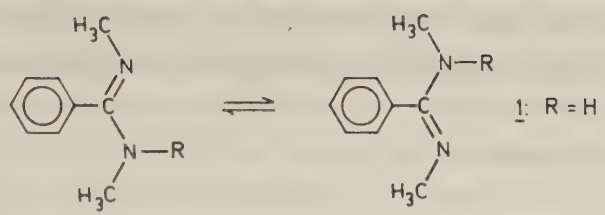


die kinetischen Parameter bestimmt werden. Derselbe Arbeitskreis [6] hatte kurz zuvor auch über ein reversible 1.3-Tautomerie von Acylresten in dem gleichen Amidinsystem berichtet und damit Beispiele für 1.3 (N→N)- Acylgruppenwanderungen gegeben. Diese Umlagerung läßt sich mit der 1.3 (O→N)- Verschiebung von Carbonylgruppen bei der Isomerisierung von (E)-O-Acylisoamiden zu N,N-Acylamiden vergleichen (Gl. 4), die von Mumm[7] erstmals erwähnt und in neuerer Zeit mechanistisch untersucht wurde [8].

(4)



In der vorliegenden Arbeit soll die 1.3(N→N)-Verschiebungsmöglichkeit unterschiedlicher Substituenten R am Beispiel des N,N'-Dimethylbenzamidins (1) gemäß Gl.(5)überprüft werden.

(5) 

1: R = H

Das für meine Untersuchungen gewählte Amidinsystem unterscheidet sich aufgrund seiner vergleichsweise höheren Basizität von den oben erwähnten N,N'-diarylsubstituierten Amidinen und eröffnet bereits dadurch ein neues Arbeitsfeld: So ist nach den Ausführungen von Häfelinger [9] beim Übergang von N,N'-- Diphenylamidinen zu den entsprechenden unsubstituierten oder dialkylierten Derivaten eine Erhöhung der K_b-Werte um einen Faktor von ca. 10^4 zu erwarten.

Ein beachtlicher praktischer Vorteil des N,N'-Dimethylbenzamidins (1) gegenüber N,N'-Diarylamidinen liegt in der besseren ^{1}H-NMR-spektroskopischen Verfolgung einer schnellen, reversiblen 1.3-Tautomerie des Substituenten R: Liegt die Verschiebungsgeschwindigkeit von R innerhalb der ^{1}H-NMR-Zeitskala, so werden die Methylgruppen bei einer Koaleszenztemperatur T_c magnetisch äquivalent und man erhält für die sechs Protonen ein Singulett. Die Energiebarriere der 1.3-Wanderung bei der Koaleszenztemperatur T_c kann mit Hilfe der Eyring-Gleichung in guter Näherung abgeschätzt werden, da es sich dabei um einen Austausch zwischen Positionen gleicher Besetzung handelt [10].

Die Festlegung auf das N,N'-Dimethylbenzamidingerüst erlaubt andererseits eine weitgehende Variation der Reste R in (5), so daß im Rahmen unserer Untersuchungen das Verhalten nicht nur

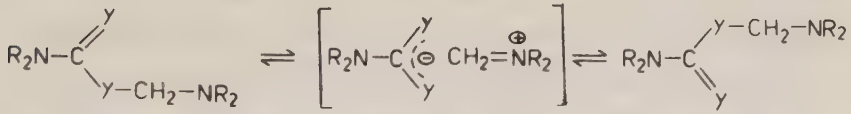
organischer sondern auch anorganischer bzw. metallorganischer Substituenten bezüglich der Möglichkeit einer 1.3-Verschiebung getestet und im Zusammenhang mit bereits bekannten Beispielen diskutiert werden soll.

Die Gliederung dieser Arbeit wird zwangsläufig durch die Struktur der Substituenten am sp^3-Stickstoff des Amidins bestimmt: Zunächst soll die 1.3(N→N)-Wanderungsmöglichkeit von Kohlenstoffatomen untersucht werden, die sich untereinander sowohl im Substituentenmuster als auch im Hybridisierungszustand unterscheiden. Im zweiten Teil gehe ich dann auf das entsprechende Verhalten von am Amidstickstoff gebundenen Heteroatomen ein, wobei die Einführung von Elementen der 4. bis 7. Hauptgruppe in das gewählte Amidinsystem anhand des bereits vorliegenden Materials und eigener Ergebnisse behandelt wird. Eine besondere Stellung nehmen dabei triorganosubstituierte Heteroatome der 5. Gruppe, speziell das Antimon ein, über deren Eigenschaften als N-Substituenten von Amidinen - mit Ausnahme des Triphenylphosphoniumrestes [11] - in der Literatur bislang noch nicht berichtet wurde.

2. N-Alkoxy(bzw. -thioalkoxy, -alkylamino)methyl- und N-allyl-substituierte N,N'-Dimethylbenzamidine

Kürzlich diskutierten Jensen und Henriksen [12] die in den Dithio- und Diselenocarbamaten (A) spektroskopisch zu beobachtende reversible 1.3 (S→S) -, bzw. (Se→Se) -Verschiebung der Dialkylaminogruppe. Die Autoren fanden eine starke Sol-

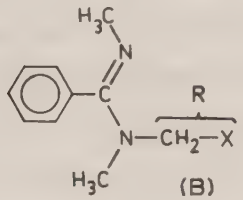
(6)



(A) Y = S; Se

venzabhängigkeit der Koaleszenztemperatur T_c sowie der $\Delta G_c^{\ddagger}$-Werte und schlugen gemäß Gl.(6) einen Ionenpaarmechanismus für diese 1.3-Wanderung vor.

Führt man am N,N'-Dimethylbenzamidin (1), Gl.(5), als dritten N-Substituenten eine Alkoxy-, Thioalkoxy- bzw. Alkylaminogruppe ein, so gelangt man zu einem mit (A) zumindest formal vergleichbarem System (B). Im Fall des ionischen Verlaufs einer 1.3-



(B)

2: X = OCH_3

3: X = SCH_3

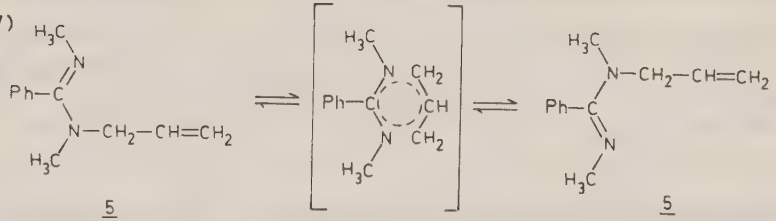
4: X = $N(C_2H_5)_2$

5: X = $CH{=}CH_2$

-Verschiebung des Substituenten R wäre hier ebenfalls ein Ionenpaarmechanismus denkbar: Ein intermediär entstehendes Carbeniumion kann durch die n-Elektronen des Heteroatoms von X (O,S,N) stabilisiert werden, wie auch eine gewisse

Resonanzstabilisierung der negativen Ladung durch den Benzamidinrest möglich ist. Dieselbe Überlegung läßt sich auf das N-allylsubstituierte Benzamidin 5 [s. allg. Struktur (B)] übertragen, hier würde bei einer heterolytischen N-C -Bindungstrennung ein mesomeriestabilisiertes Allylkation auftreten. 5 verdient insofern besonderes Interesse, als auch die Möglichkeit einer theoretisch erlaubten [3s.3s] -sigmatropen Umlagerung besteht (s. Gl. 7)[13]. ^{1}H-NMR-spektroskopisch ließe sich

(7)

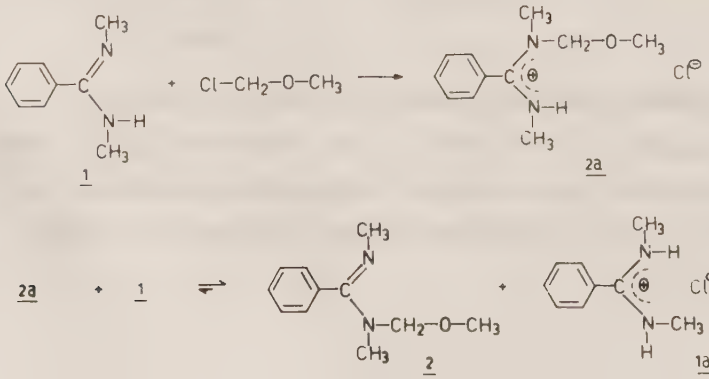


eine solche Cope-Umlagerung durch die Koaleszenz der Signale für $-CH_2-$ und =CH-Protonen des Allylrestes nachweisen.

2.1. Synthesewege

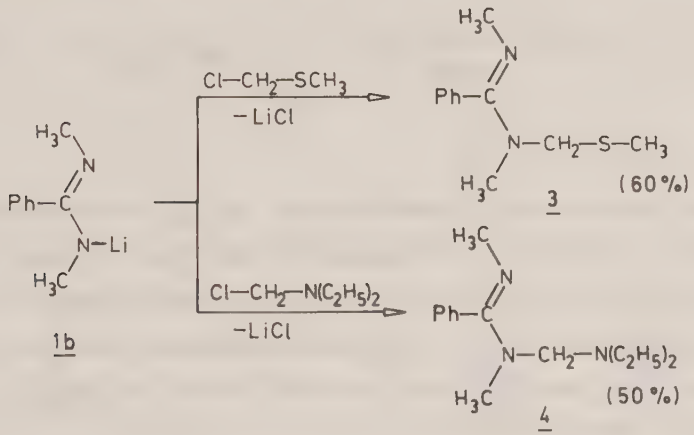
Beim Versetzen einer etherischen Lösung des N,N'-Dimethylbenzamidins (1)mit der äquimolaren Menge Monochlordimethylether entsteht sofort ein weißer Niederschlag des Benzamidiniumhydrochlorids 1a. Das Substitutionsprodukt 2 läßt sich aus dem Filtrat gewinnen.

(8)



Offenbar findet sofort eine Protonenübertragung von dem primär entstehenden Hydrochlorid des N-Methoxymethyl-N,N'--dimethylbenzamidins auf freies Benzamidin 1 statt, dessen Salz in Ether praktisch unlöslich ist und dem Gleichgewicht durch eine Säure-Base-Reaktion entzogen wird. Da sich der Einsatz von tertiären Aminen als Hilfsbasen wegen ihrer zu geringen Basizität nicht bewährte, setzte ich statt dessen das Ausgangsamidin 1 bei der Kondensation mit Halogeniden in der doppelt molaren Menge, d.h. zugleich als Protonenfänger ein (vergl. prakt. Teil). Die analoge Umsetzung von 1 mit Monochlordimethylthioether verläuft dagegen selbst nach 12-stündigem Erhitzen in Benzol nur in sehr schlechten Ausbeuten (ca. 10%) ab. Relativ gut gelingt die Kondensation jedoch, wenn für das Benzamidin 1 sein Lithiumsalz 1b eingesetzt wird (s. Gl. 9).

(9)

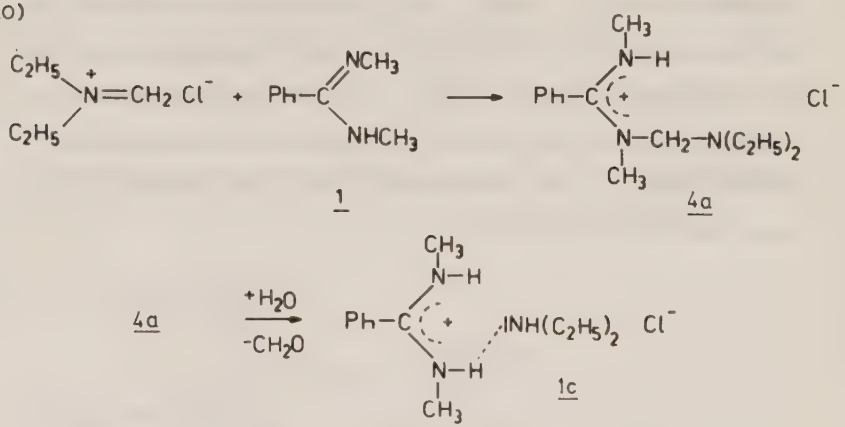


1b 3 4

Das N-Diethylaminomethyl-N,N'-dimethylbenzamidin 4 konnte in gleicher Weise aus der Reaktion des metallierten Amidin 1b mit Chlormethyldiethylamin gewonnen werden (Gl. 9). Setzt

man dagegen das α-Halogenamin direkt mit 1 im Molverhältnis 1:2 um, so fällt bei der Aufarbeitung des Ansatzes neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung ein 1:1-Addukt aus dem Hydrochlorid von 1 und Diethylamin an. Der Strukturbeweis für 1c erfolgte IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch sowie analytisch durch Bestimmung des Cl-Gehaltes nach Volhard. Das Addukt läßt sich als Ergebnis einer Hydrolyse des primär entstehenden Hydrochlorids von 4 unter Abspaltung von Formaldehyd verstehen (Gl. 10).

(10)



Der Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren von 1c und dem N-diethylaminomethylsubstituierten Amidin 4 zeigt, daß charakteristisch für den Erfolg der N-Substitution das Aufspaltungsmuster des Aromatensignals und das Methylenprotonensignal zwischen 3 und 4 ppm sind. Beide genannten Merkmale fehlen dem Addukt 1c (vergl. Abb. 1 und 2).

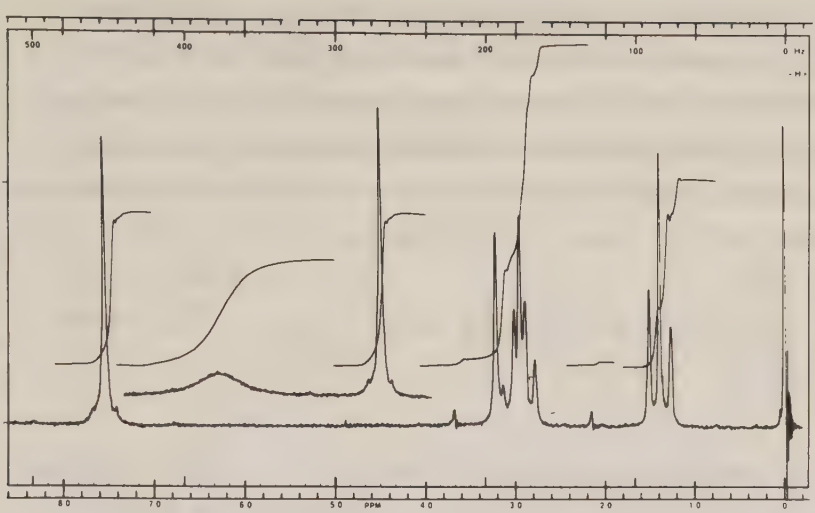


Abb. 1 : ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des 1:1 -Adduktes 1c aus N,N'-Dimethylbenzamidiniumhydrochlorid (1a) und Diethylamin

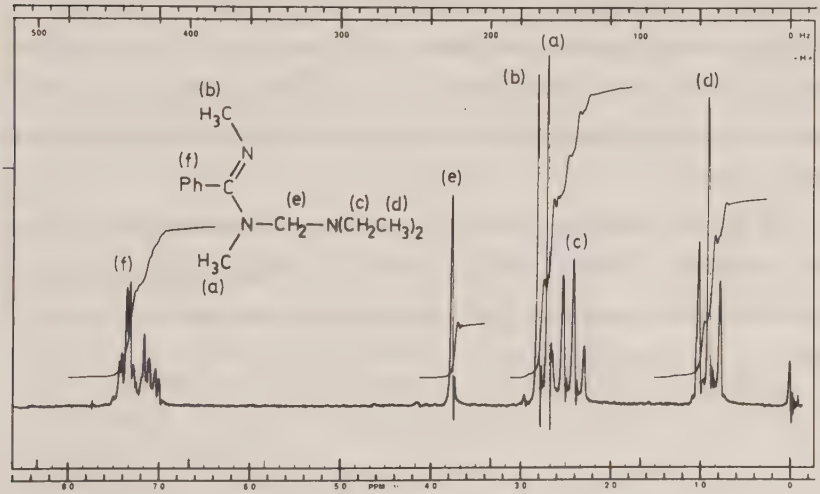
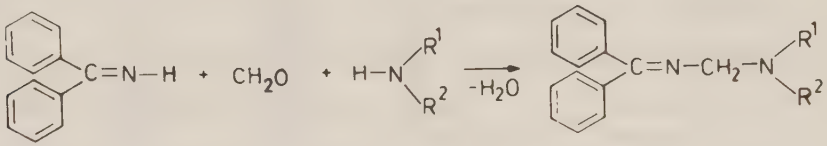


Abb. 2 : ^{1}H-NMR-Spektrum (CCl_4) des N-Diethylaminomethyl--N,N'-dimethylbenzamidins (4)

Erst kürzlich berichteten Böhme und Ingendoh [14] über eine einfache Methode zur Aminoalkylierung von Iminstickstoffatomen. Im Eintopfverfahren erhielten die Autoren aus Diphenylketiminen, höher siedenden sekundären Aminen und Formaldehyd glatt die gewünschten Mannichprodukte (s. Gl. 11).

(11)

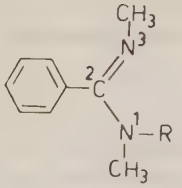


Eine unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführte Umsetzung des N,N'-Dimethylbenzamidins (1) mit Pyridin und Formaldehyd unter Zusatz von Kaliumcarbonat als wasserentziehendem Mittel blieben dagegen erfolglos. Nach längeren Reaktionszeiten isolierte ich als Hydrolyseprodukt das N-Methylbenzamid, daneben hatte sich Bispiperidinomethan gebildet. Wegen der starken Basizität des Amidins scheiterte auch der Versuch einer Säurekatalyse; mit Piperidinhydrochlorid erfolgte lediglich Protonenübertragung unter Bildung des thermodynamisch stabilen Benzamidiniumkations.

Die Darstellung des N-Allyl-N,N'-dimethylbenzamidins gelang vergleichsweise problemlos durch mehrstündiges Erhitzen einer benzolischen Lösung von 1 und Allyljodid; das Chlorid erwies sich als zu reaktionsträge.

2.2. Spektrale Daten, Ergebnis der Hochtemperaturmessungen

In Tabelle 1 sind die charakteristischen ^{1}H-NMR-Verschiebungen der N-substituierten N,N'-Dimethylbenzamidine 2 - 5 zusammengestellt, gemeinsam mit den Daten von Ausgangsverbindung 1 und dem N-Methyl-N,N'-dimethylbenzamidin (6) als Vergleichssubstanzen.



1 : R = H
2 : R = CH_2OCH_3
3 : R = CH_2SCH_3
4 : R = $CH_2N(C_2H_5)_2$
5 : R = CH_2-CH=CH_2
6 : R = CH_3

	1	2	3	4[c]	5	6
1-CH_3	2,83	2,94[a]	2,78	2,75	2,70 / 2,80 b)	2,68
3-CH_3	2,83	2,94[a]	2,86	2,95	2,95	2,95
-CH_2-	-	4,23	4,28	3,77	3,68	-
Phenyl--H	7,20	7,11	7,01	7,20	7,14	7,07

a) Isochronie nur in D_8-Toluol
b) 2 Signale (Intensitätsverhältnis 1:6) infolge cis-trans--Isomerie an der CN-Doppelbindung; das Hauptisomer ist unterstrichen.
c) in $CDCl_3$

Tab. 1: ^{1}H-NMR-Daten (D_8-Toluol) der Benzamidine 1 - 6 bei 37°C, δ (TMS = 0,00 ppm).

Während eine Koaleszenz der N-Methylresonanzen bei 1 infolge einer raschen 1.3-Tautomerie (R = H) beobachtet wird, treten für die N-CH_3-Protonen der dargestellten Amidine 2 - 5 jeweils separate Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum auf (s. Tab. 1). Die magnetische Nichtäquivalenz der Methylprotonen blieb auch bei Erhöhung der Meßtemperatur und Variation der Lösungsmittel erhalten. Das folgende Schema gibt eine Übersicht, bis zu welchen Temperaturen T und in welchen Lösungsmitteln die Protonenresonanzspektren von 2 - 5 beobachtet wurden.

	2	3	4	5
T (Lösungsmittel)	160°C (DMSO) 174°C (Diphenylether)	150°C (Diphenylether)	164°C (Diphenylether) 160°C (Hexachlorbutadien)	150°C (Diphenylether) 160°C (Hexachlorbutadien)

Das Ausbleiben einer Koaleszenz der N-CH_3-Resonanzen bis zu den erreichten Meßtemperaturen T schließt eine gegenüber der ^{1}H-NMR-Zeitskala schnelle 1.3-Wanderung der Substituenten R (R = CH_2OCH_3, CH_2SCH_3, $CH_2N(C_2H_5)_2$, CH_2-CH=CH_2) im betrachteten Amidinsystem aus; mit Hilfe der Werte für T und $\Delta\delta_{CH_3}$ läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}_{Tc}$ der hypothetischen 1.3-Verschiebung über die Eyring-Gleichung auf mehr als 21 bis 23 Kcal/Mol schätzen.

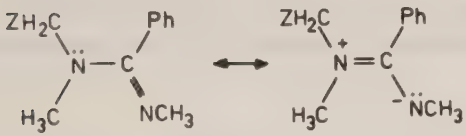
2.3. Rotationshinderung an der CN-Einfachbindung, sterische Betrachtungen

Bekanntlich liegen in Verbindungen des Typs (C) CN-Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter vor[15].

(C)

X = CR, N
Y = CRR^1, NR, O, S, Se, ^+OR, ^+SR

Mit X = CPh, Y = NCH_3, und Ersatz der einen CH_3-Gruppe durch CH_2Z gelangt man formal von (C) zu dem von uns betrachteten Amidinsystem (D):



(D)

Z = OCH_3 (2)
Z = SCH_3 (3)
Z = $N(C_2H_5)_2$ (4)
Z = $CH{=}CH_2$ (5)
Z = H (6)

Die für (D) zu erwartende Rotationshinderung um die CN-Einfachbindung konnte am Beispiel von 3, 5 und 6 (als Vergleichsamidin) mittels der ^{1}H-Kernresonanz quantitativ bestimmt werden; auch 2 und 4 zeigen qualitativ das gleiche Phänomen.

So erweisen sich die ^{1}H-NMR-Spektren der untersuchten Amidine - im Gegensatz zu den Ergebnissen der Hochtemperaturmessungen (s.2.2.) beim Abkühlen unter Raumtemperatur als temperaturabhängig. Nach zunehmender Verbreiterung tritt

unterhalb einer Koaleszenztemperatur T_c eine Verdoppelung der Resonanzsignale für die Protonen der Substituenten am sp^3-Stickstoff ein (vergl. Abb. 3).

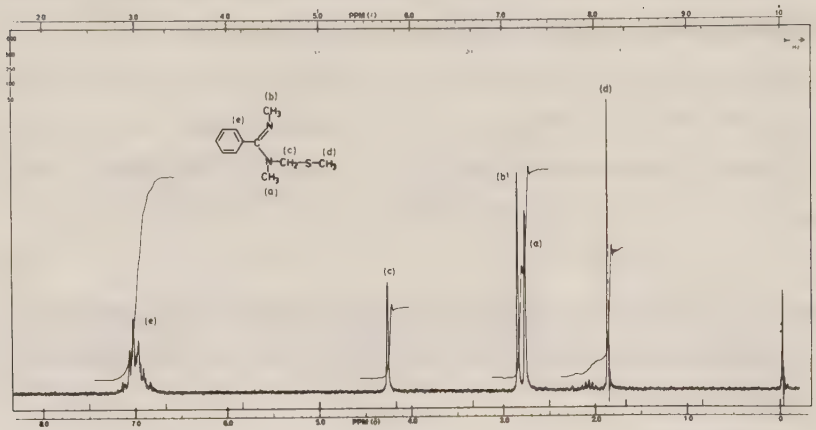


Abb. 3a : ^{1}H-NMR-Spektrum (D_8-Toluol) des N-Thiomethoxymethyl-N,N'-dimethylbenzamidins (3) bei Raumtemperatur

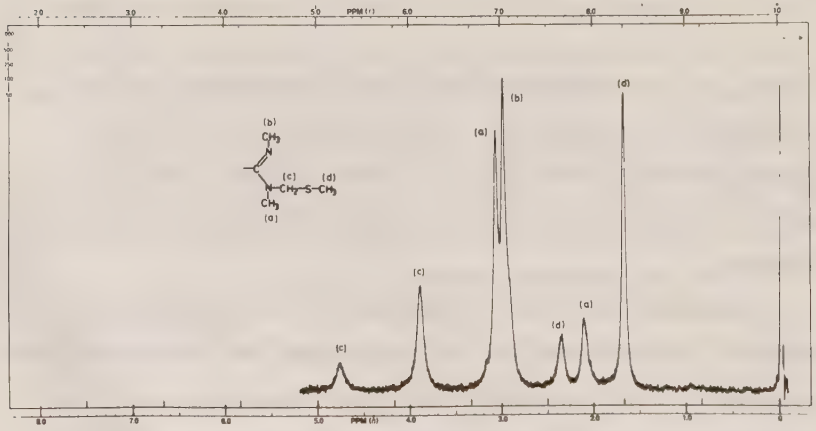
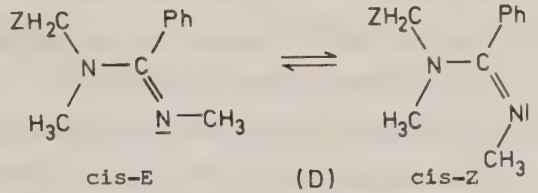


Abb. 3b : Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums von 3 im Bereich der Methyl- und Methylenprotonen bei -60°C

Bei der Interpretation des beobachteten dynamischen Prozesses ist außer der erwähnten Rotationshinderung in (D) die Möglichkeit einer syn-anti Isomerisierung an der CN-Doppelbindung zu betrachten.

(12)



cis-E (D) cis-Z

Nimmt man ein EZ-Gleichgewicht nach Gl.(12)an,so muß im Koaleszenzbereich - bei ungehinderter Rotation um die CN- - Einfachbindung - ein Zusammenbrechen der Protonensignale nicht nur für die CH_2Z-, sondern auch für die CH_3-Gruppe am sp^3-Stickstoff erfolgen.

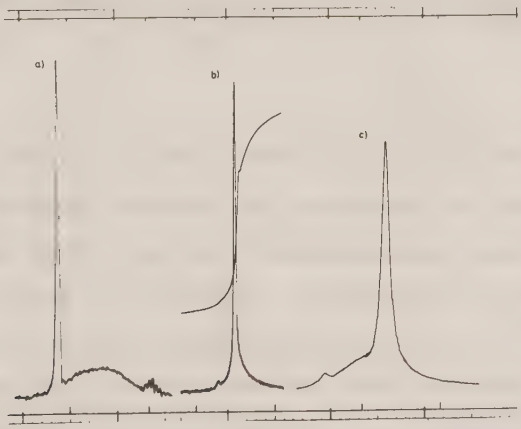


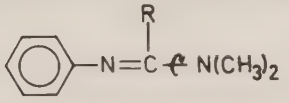
Abb. 4: Ausschnitte der ^{1}H-NMR-Spektren (D_8-Toluol) im Bereich der N-Methylprotonen am Koaleszenzpunkt von:

a) N-Methyl-N,N'-dimethylbenzamidin (6) (500 Hz Dehnung)

b) N-Thiomethoxymethyl-N,N'-dimethylbenzamidin (3) (500 Hz Dehnung)

c) N-Allyl-N,N'-dimethylbenzamidin (5) (250 Hz Dehnung)

Wie Abb. 4 jedoch zeigt, ist ein Koaleszenzphänomen jeweils nur für eine N-CH_3-Resonanz zu sehen. Demzufolge kann eine EZ-Isomerisierung mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Dieses Resultat der Tief- wie Hochtemperaturmessungen korreliert mit den experimentellen Befunden anderer Arbeitsgruppen [16),17)], die in Amidinen ebenfalls nur Rotationsbarrieren an den CN-Einfachbindungen beobachteten. Von mir angestellte Nachforschungen in der Literatur ergaben, daß bislang nur für ein einziges Amidin über das gleichzeitige Vorliegen von E- und Z-Stereoisomeren berichtet und die Rotationsschwellen beider Formen getrennt bestimmt wurden [17)] [s. Verb. 7 in (E)]. Nach den Ergebnissen der französischen



(E)

7 : R = CH=CHCH$_3$

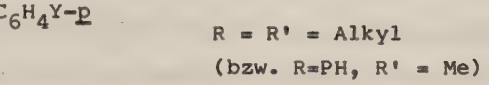
$\Delta G^{\neq}_{Tc}$: 11,8 (E-Isomer)

$\Delta G^{\neq}_{Tc}$: 8,7 (Z-Isomer)

Autoren [17)] sind in (E) für R = H, C_2H_5, n-C_4H_9 und C_6H_5 dagegen allein die E-Isomeren nachweisbar. Welche der beiden möglichen Formen thermodynamisch stabiler ist und vorherrscht, dürfte von Art und sterischen Ansprüchen der Substituenten abhängen [18)]. Aufgrund von Dipolmessungen am N,N-Dimethylbenzamidin wird auch hier das Vorliegen des E-Isomers vermutet, wobei der Phenylring aus der Ebene der Amidingruppierung herausgedreht ist [19)].

Zwar waren in der Literatur keine Angaben über experimentell bestimmte Aktivierungsenergien $\Delta G^{\neq}_{T_c}$ für die EZ-Isomerisierung

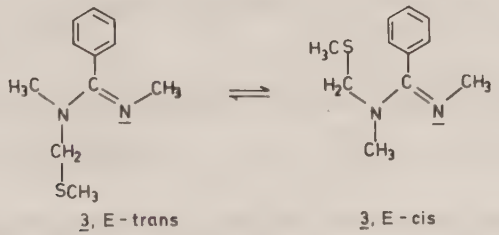
an Amidinen zu finden, jedoch am Beispiel von Diarylamidinen der allgemeinen Struktur:



(F)

schätzten Rappoport und Ta-Shma [16] - mit Hilfe von Daten vergleichbarer Systeme - die $\Delta G^{\ddagger}$-Werte ähnlich hoch ein, wie die für (F) bestimmbaren Rotationsbarrieren (vergl. S. 19).

Unter Berücksichtigung des gesamten uns vorliegenden Spektrenmaterials und nach sterischen Modellbetrachtungen dürfte im Rotamerengleichgewicht der untersuchten Benzamidine (D) die E,trans-Form überwiegen. Das cis-Isomer von 3 (Z = SCH_3) zeichnet sich beispielweise gegenüber der E,trans-Form im ^{1}H-NMR-Spektrum (s. Abb. 3) durch eine paramagnetische Verschiebung der Methylen- und S-Methylprotonen aus, die auf den Anisotropieeffekt



3, E - trans ⇌ 3, E - cis

des Phenylringes zurückzuführen sein sollte. Bei tiefen Temperaturen liegen E,cis- und E,trans-Isomere von 3 im Verhältnis 1:4 (bei dem N-Allylbenzamidin 5 ungefähr im Verhältnis 1:6) vor.

In Tabelle 2 sind für die Amidine 3, 5 und 6 die Koaleszenztemperaturen T_c und die $\Delta\delta$-Werte zusammengefaßt. Aus diesen Daten kann im Fall des N-Methyl-N,N'-dimethylbenzamidins (6)

die Aktivierungsenergie $\Delta G^{\ddagger}_{T_C}$ über die Eyring-Gleichung in guter Näherung berechnet werden (s. Tab. 2). Eine mögliche Temperaturabhängigkeit von $\Delta\delta$ habe ich dabei vernachlässigt. Die dadurch bedingte Ungenauigkeit von $\Delta G^{\ddagger}_{T_C}$ läßt sich nicht abschätzen. Sie wird aber klein gegenüber den Meßdaten sein und ist in den angegebenen Werten nicht berücksichtigt. Eine analoge Anwendung der Eyring-Gleichung ist für die am sp^3-Stickstoff ungleich substituierten Benzamidine 3 und 5 an sich nicht zulässig, da die Isomerenpaare hier nicht im gleichen Verhältnis stehen. Die in Tab. 2 für 3 und 5 berechneten $\Delta G^{\ddagger}_{T_C}$-Werte stellen somit nur relativ grobe Näherungswerte dar.

Verb.	R	$\Delta\delta$(Hz) (Temper. °C	T_C(K)	$\Delta G^{\ddagger}_{T_C}$ (kcal/Mol)	Lösungsmittel
3	CH_2-S-CH_3	57,5 ± 0,5 (-70)	242 ± 2	11,7 ± 0,15	D_8-Toluol
5	CH_2-CH=CH_2	30,0 ± 0,5 (-50)	227 ± 2	11,2 ± 0,2	D_6-Aceton
6	CH_3	47,0 ± 0,5 (-90)	227 ± 2	11,1 ± 0,15	D_8-Toluol

Tab. 2: Freie Aktivierungsenthalpien, Koaleszenztemperaturen und $\Delta\delta$-Werte für die CN-Rotation in den N-substituierten N,N'-Dimethylbenzamidinen 3, 5 und 6.

Ein Vergleich der $\Delta G^{\ddagger}_{T_C}$-Werte wird natürlich auch durch die Temperaturabhängigkeit von $\Delta G^{\ddagger}_{T_C}$ beeinträchtigt. Dieser Fehler wird jedoch klein sein, da die Koaleszenztemperaturen von 5 und 6 gleich sind und auch nicht stark von der für 3 abweichen.

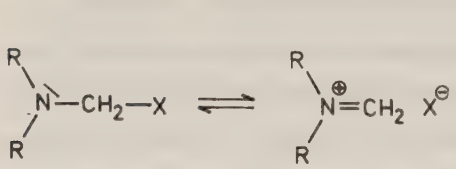
Die in der Literatur angegebenen $\Delta G^{\ddagger}_{T_c}$-Werte für Rotationsbarrieren von N-alkyl- und N-arylsubstituierten Amidinen liegen zwischen 11 und 16 Kcal/Mol [20], stimmen also in der Größenordnung gut mit den von mir gefundenen Daten überein.

Ist das Gleichgewicht zweier Substanzen sehr weit zu einer Seite verschoben und ^{1}H-NMR-spektroskopisch nur noch eine Form nachweisbar, so kann trotzdem das Koaleszenzphänomen beobachtet werden, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit beider Formen innerhalb der ^{1}H-NMR-Zeitskala liegt [21]. Der Austauschvorgang dokumentiert sich dann lediglich in einer lokalen Linienverbreiterung beim Resonanzsignal derjenigen Komponente, die im Überschuß vorhanden ist. Dieses Phänomen trat beim N-Methoxymethyl-N,N'-dimethylbenzamidin (2) auf, dessen ^{1}H-NMR--Spektrum in Toluol bei ca. -20°C zuerst eine Verbreiterung der Signale für die Substituenten am sp^3-Stickstoff zeigte, dieselben Resonanzsignale wurden beim weiteren Abkühlen an derselben Stelle wieder scharf.

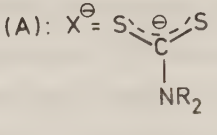
2.4. Deutung der experimentellen Ergebnisse; Umsetzung mit Acetonitril

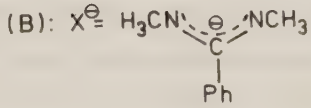
Zu Beginn dieses Abschnittes wurde - wie bei den Dithio- bzw. Diseleno-carbamaten (A) (s. S.5) - die 1.3-Wanderungsmöglichkeit der Dialkylaminogruppe nach einem Ionenpaarmechanismus vorgeschlagen. Postuliert man für die 1.3(S→S)-- bzw. (Se→Se) wie für die 1.3(N→N)-Verschiebung eine Art intramolekularen S_N1-Mechanismus, so scheint die gegenüber

dem stark basischen Benzamidinanion [=X⁻ in (B)] überlegene nucleofuge Potenz des Dithio(Diseleno)carbamatrestes [=X⁻ in (A)] ein wesentlicher Faktor für die leichte 1.3-Verschiebbarkeit der Dialkylaminogruppe in (A) zu sein.



R = Alkyl



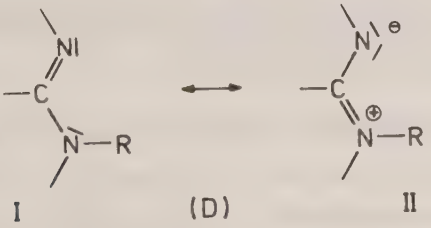


Eine 1.3-Verschiebung der betrachteten N-Substituenten in (B) durch primären nucleophilen Angriff des Iminstickstoffs am Methylenkohlenstoff (eine Art S_N2-Mechanismus)erscheint dagegen aus sterischen Gründen ungünstig (gespannter Diazetidiniumring mit 5-bindigem C-Atom im Übergangszustand). Zu hohe sterische Ansprüche könnten ebenfalls einen konzertierten Verlauf der 1.3-Wanderung verhindern. In Frage käme nach den Selektionsregeln [13] eine (1a.3s)sigmatrope Umlagerung mit Inversion am wandernden Kohlenstoffatom. Von Berson und Mitarbeitern [22] wurde kürzlich über einen elektronischen Faktor diskutiert, der in gewissen Fällen (besonders aus sterischen Gründen einen konzertierten (stereospezifischen) Mechanismus auch in den nach Woodward-Hoffmann[13] verbotenen Reaktionen erlauben könnte. Die Autoren führen diese weitere Möglichkeit auf eine Wechselwirkung des p-Kohlenstofforbitals nicht mit dem höchsten besetzten (HOMO), sondern dem unmittelbar darunter-

liegenden (subjacent) Orbital der Allyleinheit zurück. Demnach könnte für den Ablauf von 1.3-C-Atomwanderungen in allylischen Systemen folgende Reihenfolge in der Präferenz der Übergangszustände gegeben sein [22]:

erlaubt	verboten	diradikalisch
2s + 2a	2s + 2s	(keine Wechselwirkung)

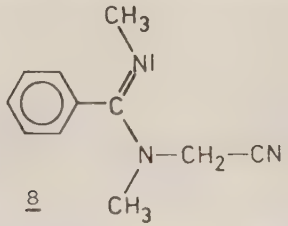
Bei solchen theoretischen Betrachtungen muß jedoch auch stets gesehen werden, daß Amidine Allylsysteme mit zwei Heteroatomen darstellen, was wiederum eine beschränkte Anwendbarkeit der bekannten Selektionsregeln zur Folge hat [23]. Möglicherweise könnten hier gegenüber den von Woodward-Hoffmann untersuchten reinen Kohlenstoffsystemen die Herabsetzung der π-Bindungsordnung der CN-Doppelbindung in (D), bzw. die experimentell nachgewiesene Bedeutung der zwitterionischen Grenzstruktur II eine Rolle spielen(s. Abschn. 2.3.). Die Bedeutung der mesomeren



I (D) II

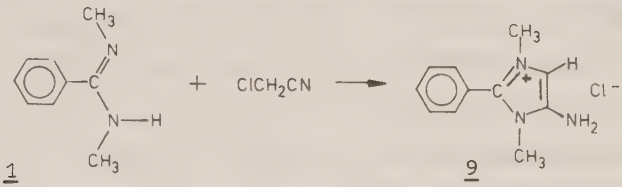
Grenzform II begünstigt andererseits auch einen ionischen Verlauf der 1.3-Verschiebung des Restes R.

Zur Vervollständigung unserer Überprüfung der 1.3(N→N)--Wanderungsmöglichkeit von sp^3-hybridisierten C-Atomen sollte die Darstellung des N-Cyanmethyl-N,N'-dimethylbenzamidins (8) dienen. Die Umsetzung der Ausgangsverbindung 1 mit Chloracetonitril lieferte jedoch nicht 8, sondern als Zyklisierungsprodukt das Aminoimidazoliumchlorid 9. Das gewünschte N-substituierte Amidin 8 dürfte infolge sterisch begünstigter Angriffsmöglichkeit des Iminstickstoffs an der Cyangruppe eine nicht faßbare Zwischenstufe darstellen.



8

(13)



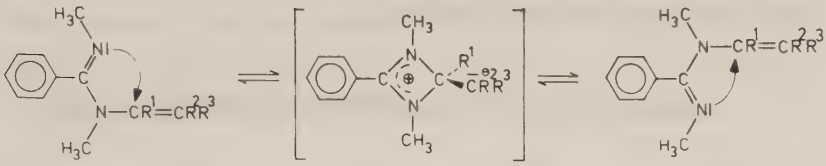
1 + $ClCH_2CN$ → 9

3. Nucleophile Addition von N,N'-Dimethylbenzamidin (1) an aktivierte Doppelbindungen

Steht am Aminstickstoff des N,N'-Dimethylbenzamidins (1) ein ungesättigtes C-Atom als wandernder Rest, so ist in Erweiterung der vorangegangenen Betrachtungen (s. Abschnitt 2.4.)

ein Additions-Eliminations-Mechanismus für die 1.3-Verschiebung des N-Substituenten möglich. Entsprechend erfolgt z.B.

(14)



(G)

$R^2 = R^3 = CN$

$R^1 = H; CH_3; CH_2Ph; NR_2$

die mechanistische Formulierung der 1.3-Tautomerie von Acylgruppen und Aromaten in N,N'-Diphenylamidinen (s. Einleitung) [4-6]. Für einen nucleophilen Angriff des Iminstickstoffs am wandernden sp^2-hybridisierten C-Atom in (G) ist die Aktivierung der olefinischen Doppelbindung durch elektronenziehende Reste (R_2,R_3) Voraussetzung; gleichzeitig muß durch die Substituenten R_2 und R_3 das im Übergangszustand der 1.3-Wanderung auftretende Carbanion genügend stabilisiert werden. Daher erschien uns in (G) für R_2 und R_3 der Cyanrest geeignet (s. Gl. (14)).

Die notwendige Einführung elektronenziehender Gruppen hat allerdings auch einen unerwünschten Nebeneffekt: Die N-C--Bindung, die eine Allylverschiebung erfahren soll, besitzt nun gemäß der mesomeren Grenzform II partiellen Doppelbindungscharakter. Diese Konjugations(=Stabilisierungsmöglichkeit) für (G) wird aber im Fall einer 1.3-Wanderung aufgehoben,

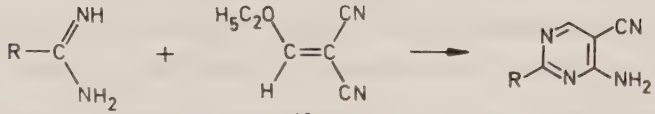
I (G) II

da hier eine zum Amidinsystem senkrechte Anordnung des N-Substituenten erforderlich ist. Inwieweit die Aktivierungsbarriere für eine 1.3-Verschiebung dadurch angehoben wird, mußte erst das Experiment zeigen.

3.1. Umsetzungen von 1 mit Alkoxymethylenmalodinitrilen

Ein Problem bei der Herstellung von Amidinomethylenmalodinitrilen [(G) mit R^2=R^3=CN)] ist die nucleophile Angriffsmöglichkeit des Iminstickstoffs an einer Cyangruppe: So werden bei der Addition von N-unsubstituierten Amidinen an Ethoxymethylenmalodinitril (10) als stabile Zyklisierungsprodukte die 4-Amino-5-cyanopyrimidine 11 erhalten [24].

(15)



10 11

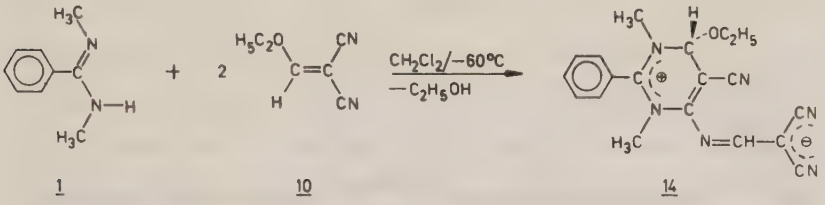
Bei der bislang in der Literatur nicht beschriebenen Reaktion von N,N'-dialkylsubstituierten Amidinen mit 10 erschien dagegen ein analoger Ringschluß des Additionsproduktes 12 zu 13 wegen mangelnder Stabilisierungsmöglichkeit zum aromatischen Pyrimidinsystem unwahrscheinlich.

(16)

12 13

Dennoch entsteht bei der äquimolaren Umsetzung von N,N'--Dimethylbenzamidin (1) mit Ethoxymethylenmalodinitril (10) anstelle der erhofften Verbindung 12 ($R=CH_3$) nach Gl.(17)das überraschende Zyklisierungsprodukt 14, dessen Bildung auf die Reaktion von 2 Molekülen Dinitril 10 mit 1 Molekül Amidin 1 zurückzuführen ist.

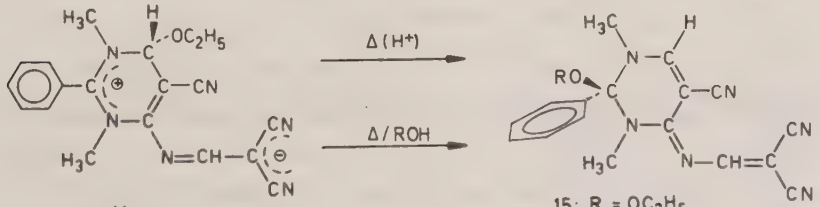
(17)



1 10 14

Das bei tiefen Temperaturen in Methylenchlorid schwerlösliche Zwitterion 14 ist relativ instabil. Bereits bei Raumtemperatur erfolgt sowohl im gelösten wie festen Zustand allmähliche Zersetzung, wobei in Lösung spektroskopisch zugleich die langsame Umlagerung zum ungeladenen Amidaminal 15 beobachtet wird. Verb. 15 läßt sich andererseits in guten Ausbeuten durch Kochen von 14 in Äthanol erhalten, entsprechend wird die analoge Methoxyverbindung 16 aus Methanol gewonnen (s. Gl. 18). Im Gegensatz zu 14 kann das Umlagerungsprodukt 15 unverändert aus Methanol umkristallisiert werden.

(18)



14

15: $R = OC_2H_5$
16: $R = OCH_3$

In den Abbildungen 5 und 6 sind die ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktionsprodukte 14 und 15 in Nitromethan wiedergegeben.

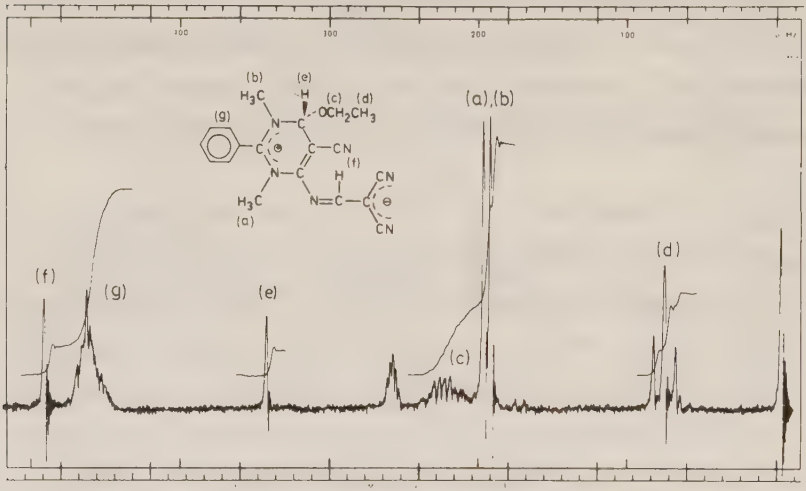


Abb. 5 : ^{1}H-NMR-Spektrum (CD_3NO_2) von 14

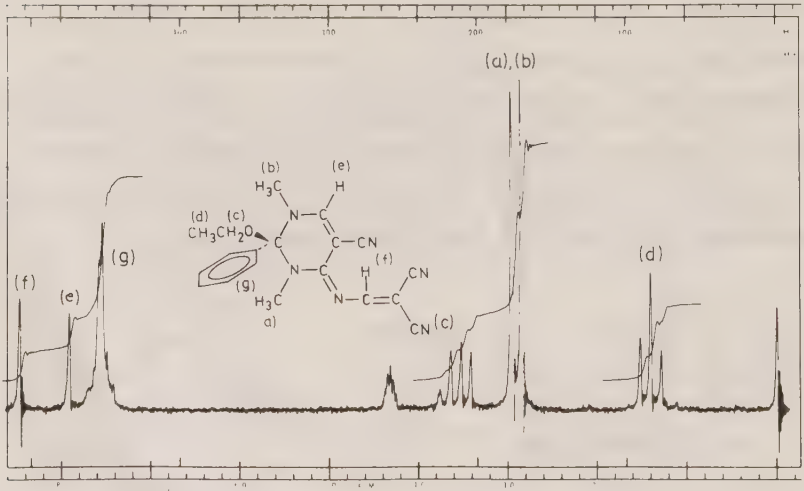
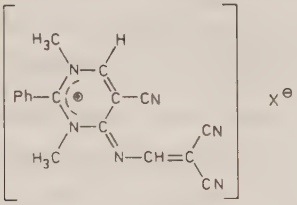


Abb. 6 : ^{1}H-NMR-Spektrum (CD_3NO_2) des Umlagerungsproduktes 15

Erwartungsgemäß erscheinen die magnetisch nicht äquivalenten $N-CH_3$-Protonen und der Aromat des Benzamidiniumsystems von 14 gegenüber dem ungeladenen Strukturisomeren 15 bei etwas tieferem Feld. Charakteristisch für Verbindung 14 sind ferner das Multiplett der diastereotopen Methylenprotonen der OC_2H_5-Gruppe und die Resonanz des Methinprotons bei 5,73 ppm. Wenn auch ein Zusatz von Trifluoressigsäure zu den in D_1-Chloroform gelösten Verbindungen 14 und 15 -vermutlich als gemeinsame Folge einer Ethanolabspaltung- zum gleichen ^{1}H-NMR-Spektrum führte, so gelang es weder durch Einleiten von Chlorwasserstoff noch durch Zusatz von Tetrafluorborsäure aus den genannten Substanzen das Salz 14a darzustellen. Vielmehr erhielt ich in beiden Fällen

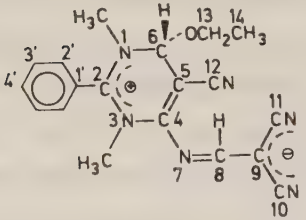


14a

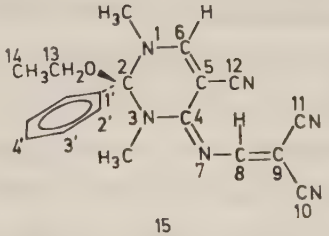
undefinierte Zersetzungsprodukte. Für die Bildung von 14a im sauren Milieu sprechen signifikante paramagnetische Verschiebungen der N-Methylprotonen (um 0,5 und 0,8 ppm für 14 bzw. 15) und der olefinischen Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum. Bemerkenswert ist schließlich die Beobachtung, daß bei Zugabe von wenig Trifluoressigsäure Verbindung 14 zunächst partiell in 15 übergeht. Im stark sauren Medium beobachtet man sofort 14a.

Entscheidenden Aufschluß über die Struktur der Produkte 14 und 15 (bzw. 16) liefert die ^{13}C-NMR-Spektroskopie. Chemische Verschiebungen und C,H-Kopplungen der 17 erwarteten Kohlenstoffresonanzen entsprechen eindeutig den formulierten Strukturen (s. Tabelle 3).

Tab. 3: ^{13}C-NMR-Daten (D_6-DMSO) der Zyklisierungsprodukte 14 und 15 ; δ (TMS = 0,00 ppm)



14

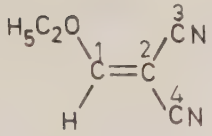


15

C-Atom	Verb. 14 δ (ppm)	Verb. 14 $J_{C,H}$ ($\pm$ 0,5Hz)	Verb. 15 δ (ppm)	Verb. 15 $J_{C,H}$ ($\pm$ 0,5Hz)
1-CH_3	41,7	^1J: 144,0 ^3J: 2,7	37,9	^1J: 144,0 ^3J: 4,6
3-CH_3	37,1	^1J: 144,7	31,9	^1J: 142,1
C - 2	161,3	m	99,4	m
C - 4	156,5	m	158,7	m
C - 5	51,4	^2J: 10,8	58,2	^2J: 10,2
C - 6	84,8	^1J: 169,1 ^3J: 2,8	157,3	^1J: 184,2 ^3J: 3,9
C - 8	164,4	^1J: 162,9	164,5	^1J: 168,4
C -10	116,7	^3J: 10,2	115,0	^3J: 10,3
C -11	118,7	^3J: 3,2	116,7	^3J: 4,4
C -12	119,2	^3J: 3,7	117,2	^3J: 4,2
C -13	60,6	^1J: 142,9 ^2J: 4,6	58,2	^1J: 143,9 ^2J: 4,3
C -14	15,1	^1J: 126,9 ^2J: 3,0	14,1	^1J: 126,8 ^2J: 2,7
C - 1'	127,6	m	137,0	m
C - 2' C - 6'	129,9	^1J: 163,9	128,9	^1J: 161,8
C - 3' C - 5'	127,3 127,1	^1J: 162,3	126,3	^1J: 162,1
C - 4'	132,4	^1J: 163,7	130,3	^1J: 163,0
C - 9	66,3	^2J: 3,7	70,6	^2J: 2,1

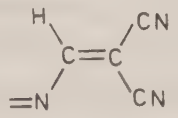
Anhand der in Tabelle 3 zusammengefaßten Daten sollen einige charakteristische Merkmale der ^{13}C-NMR-Spektren von 14 und 15 erläutert werden.

1. In dem für Nitrilkohlenstoffe typischen Bereich erscheinen jeweils drei Resonanzen. Von 14 sind sie gegenüber 15 um 3-4 ppm tieffeldverschoben; in gleicher Richtung erfolgt z.B. auch die Änderung der chemischen Verschiebung δ_{CN} beim Übergang von der Nitrilgruppe zum Cyanidion [25]. Sämtliche Cyankohlenstoff-Signale spalten im "gated"-Spektrum zum Dublett auf, aus der Größe der Kopplungskonstanten J kann jeweils auf eine trans- -($^3J_{C,H}$=10 Hz) und zwei (kleinere) cis-Kopplungen ($^3J_{C,H}$:2-5 Hz) geschlossen werden.

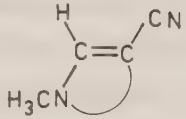


	δ (ppm)	$J_{C,H}$ (Hz)
C-1	174,8	^1J: 186,1
C-2	74,8	^2J: 11,4
C-3	109,9	^3J: 10,1
C-4	111,9	^3J: 3,9

Der Vergleich mit den in Ethoxymethylenmalodinitril (10) beobachteten $\delta_{^{13}C}$ - Werten weist schließlich eindeutig auf folgende Strukturfragmente in 14 bzw. 15 hin:

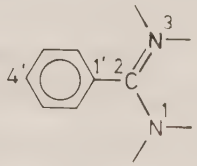
a) 

exozyklisches Methylenmalodinitril-Fragment in 14 und 15

b) 

Fragment in 15, analoges endozyklisches Strukturelement in 14 mit C-C--Einfachbindung

2. Für eine über das Benzamidinsystem delokalisierte positive Ladung im Zwitterion 14 spricht eine deutliche Analogie zu den im N,N'-Dimethylbenzamidiniumhydrochlorid (1a) zu beobachtenden chemischen Verschiebung (C-1' bis C-4', C-2): Dabei ist eine deutliche Hochfeldverschiebung von C-1' in 1a gegenüber der konjugierten Base 1 bemerkenswert. Ein Grund dafür könnte die Verstärkung der (C-1')-(C-2)-Bindung sein, als Folge der Beteiligung des aromatischen π-Systems an der Stabilisierung der positiven Ladung. Dieser mesomere Effekt äußert sich erwartungsgemäß in einer Tieffeldverschiebung des p-ständigen C-4'. Die unter elektronischem Aspekt zunächst



Verbindung:	1	1a	14
C-1' (ppm)	135,2	127,3	127,6
C-4' (ppm)	128,2	132,0	132,4

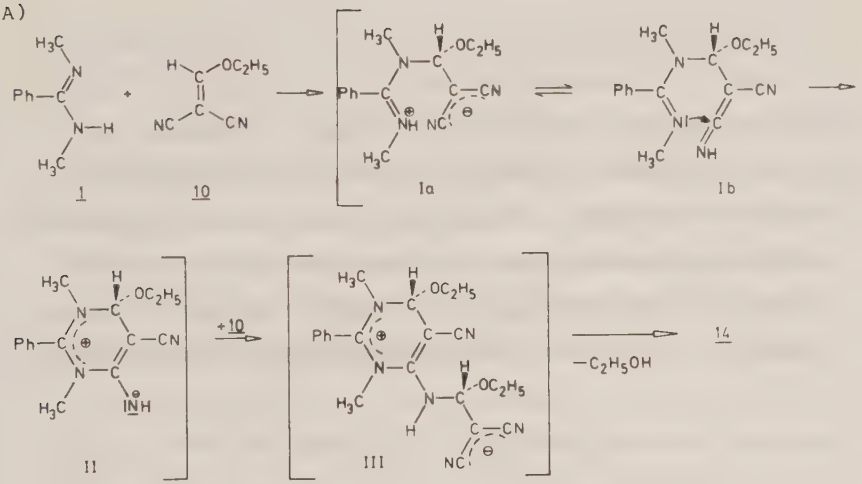
überraschende diamagnetische Verschiebung von C-1' bei positiv geladenen Substituenten am Aromaten wird im späteren Teil dieser Arbeit wiederholt angetroffen (vgl. besonders S. 94 u. 95). Dementsprechend enthält 15 kein Benzamidiniumkation mehr als Strukturelement - im Einklang hiermit steht auch die Hochfeldverschiebung der N-Methylkohlenstoffe. Andererseits ist der quartäre C-1'-Kohlenstoff des Umlagerungsproduktes 15

gegenüber 14 um ca. 10 ppm(!) paramagnetisch verschoben. Aus diesem Grund bleibt ferner in 15 für den Ethoxy-(in 16 für den Methoxy-)rest nur die Position an C-2 übrig, denn anders ist eine Aufhebung der Ladung an C_2 nicht denkbar.

Eine in (14) mögliche Stellung der Alkoxygruppe am exozyklischen Kohlenstoff C-8 scheidet deshalb aus, weil in diesem Fall eine ungehinderte Rotation um die (C-8)-(C-9)--Bindung erfolgen könnte, die die magnetische Äquivalenz der beiden Nitrilkohlenstoffe C-10 und C-11 zur Konsequenz hätte.

Nach der Struktur des Zyklisierungsproduktes 14 erscheinen für den Reaktionsablauf folgende zwei Wege A und B plausibel:

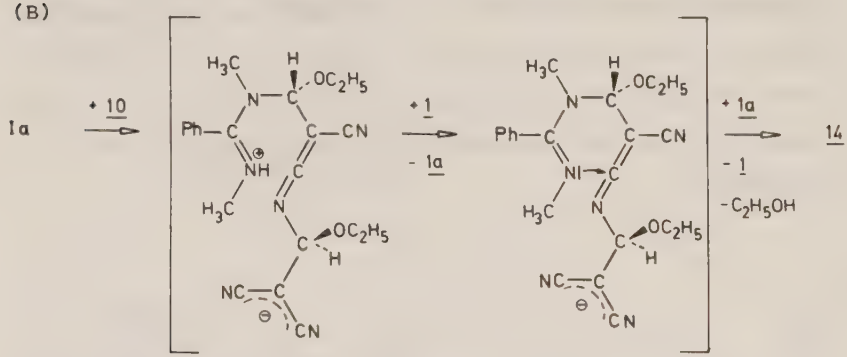
(A)



Nach Weg A erfolgt eine Protonenübertragung vom Amidinstickstoff des Additionsproduktes Ia auf den räumlich nahen Nitrilstickstoff. Die tautomere Form Ib zyklisiert dann in gezeigter Weise zu II, das sich an ein weiteres Molekül 10 addiert. Durch Ethanolabspaltung stabilisiert sich das System schließlich zu 14.

Eine weitere Möglichkeit stellt Weg B dar, bei dem das offenkettige Ia zunächst mit einem weiteren Molekül 10 reagiert, bevor ein Ringschluß erfolgt.

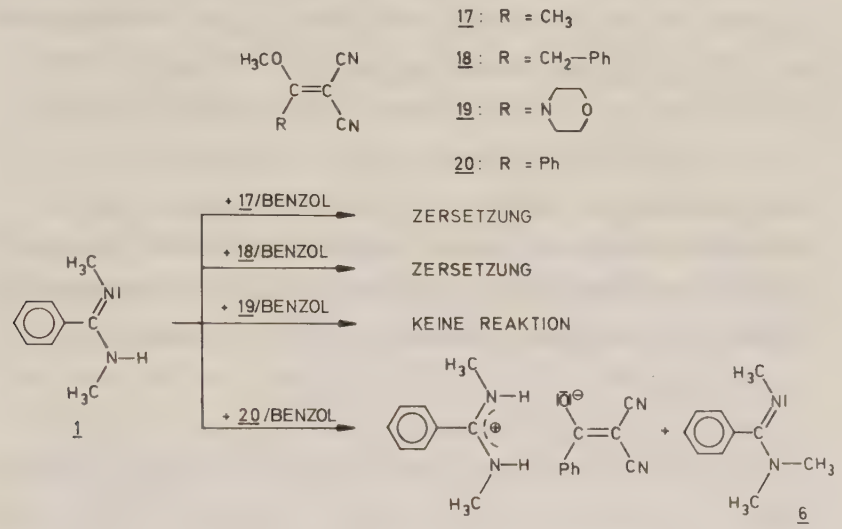
(B)



Setzt man Amidin 1 und das Dinitril 10 im Verhältnis 1:2 um, so verschlechtert sich die Ausbeute an 14 erheblich gegenüber einem äquimolaren Ansatz, d.h. 1 dürfte bei der Reaktion zugleich die Funktion einer Hilfsbase übernehmen (s. Weg B).

Ebenfalls untersucht wurde die Reaktion des N,N'-Dimethylbenzamidins (1) mit den Alkoxyalkylidenmalodinitrilen 17 - 20.

Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind im nachfolgenden Reaktionsschema zusammengefaßt:

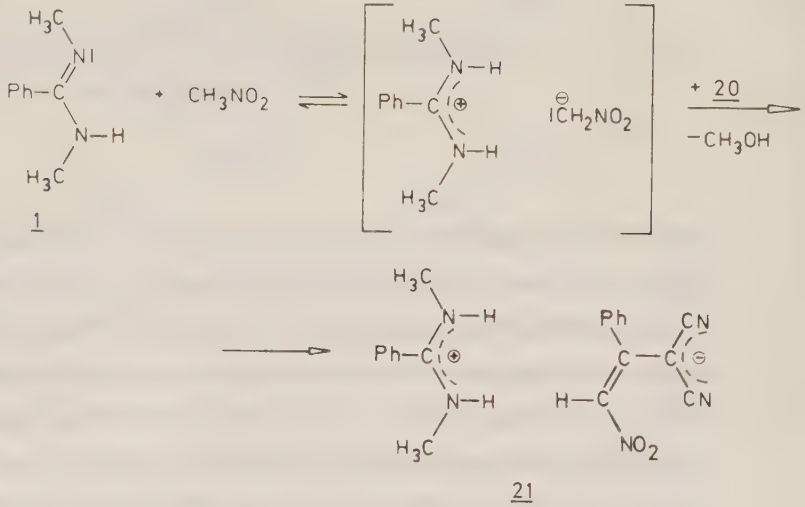


Wie der Zusammenstellung der Reaktionen zu entnehmen ist, bleibt die gewünschte Addition des Amidins 1 jetzt bei allen gewählten Beispielen aus. Steht in β-Stellung des Dinitrils eine aktivierte Methylen- bzw. Methylgruppe (17 bzw. 18), so findet mit der relativ starken Base 1 vermutlich bevorzugt Deprotonierung mit Weiterreaktion der Carbanionen zu undefinierbaren, teerigen Produkten statt (→ Dunkelrotfärbung des Ansatzes).

Ein sekundäres Amin als Substituent R (s.Morpholinrest in 19) erhöht dagegen durch Konjugation seiner n-Elektronen mit dem π-System des Dinitrils die Elektronendichte am β-C--Atom, wodurch der nucleophile Angriff des Amidins in erster

Linie verhindert sein dürfte. Daneben sind sterische Gründe zu berücksichtigen, die im Fall des Phenylderivates 20 ausschlaggebend für das beobachtete Reaktionsverhalten sein sollten: Der Iminstickstoff greift nicht an der Doppelbindung des Dinitrils 20 an, sondern an der leichter zugänglichen Methylgruppe, die auf das Benzamidin übertragen wird. Führt man die Umsetzung in Nitromethan durch, so deprotoniert 1 bezeichnenderweise nach Gl. (19) das Lösungsmittel und das entstehende Carbanion reagiert mit dem phenylsubstituierten Methoxymethylenmalodinitril in einer normalen Michael-Addition weiter. Das Salz 21 fällt dabei in 85 proz. Ausbeute an.

(19)



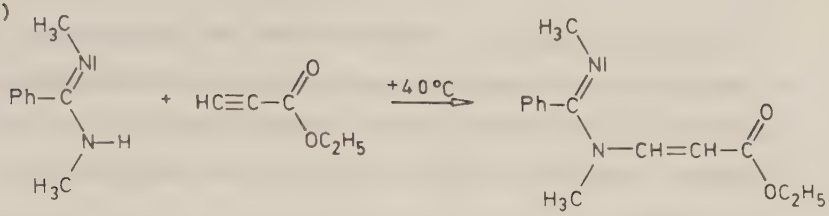
21

3.2. Umsetzung von 1 mit Propiolsäureethylester

Die Addition von N,N'-Dimethylbenzamidin (1) an Propiolsäureester erfolgt spontan und liefert nach Gl. (20) mit Verbindung 22 einen Vertreter des einleitend betrachteten

Systems (G) (s. Formel S. 23 mit $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = COOC_2H_5$).

(20)



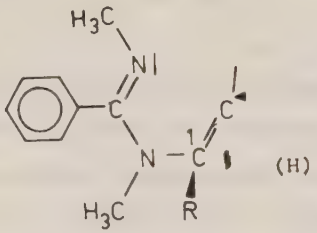
1 22

Die olefinischen Protonen des kristallin erhaltenen Produktes 22 zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum eine vicinale Kopplung ^3J von 14 Hz, die der sterisch begünstigten trans-Anordnung der Substituenten an der Doppelbindung entspricht. Die N-Methylprotonen sind magnetisch nicht äquivalent ($\Delta\delta$ = 11 Hz) und koaleszieren auch bis 208°C (in Diphenylether) nicht. Damit ist eine gegenüber der ^{1}H-NMR-Zeitskala schnelle 1.3 (N→N)-Verschiebung des ungesättigten N-Substituenten in 22 ausgeschlossen. Die Stabilität von 22 mag auf sterischer Ausgeglichenheit des Grundzustandes und einer Donator-Akzeptor-Wechselwirkungsmöglichkeit zwischen dem Amidstickstoff des Amidins und der Carbonylgruppe des Esters zurückgeführt werden (s. abschließende Bemerkung in der Einleitung dieses Abschnittes, S. 23).

Aus der stark exothermen Reaktion von 1 mit Acetylendicarbonsäureethylester konnten dagegen keine definierten Produkte erhalten werden. Aufgrund der beschriebenen experimentellen Ergebnisse wurden keine weiteren Untersuchungen zu diesem Kapitel unternommen.

4. N-Monoarylsubstituierte Benzamidine

In Abschnitt 3.2. (s. Reaktionsschema auf S.33) war es noch nicht gelungen, ein N,N,N'-trisubstituiertes Benzamidin zu synthetisieren, dessen ungesättigter Rest am potentiell wandernden sp^2-C-Atom (C-1) einen Substituenten R ≠ H trägt.



(H)

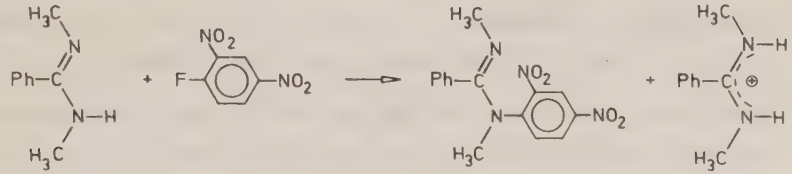
Gerade ein geeigneter, sperriger Rest R in (H) dürfte aber die Aktivierungsbarriere einer möglichen 1.3-Verschiebung dadurch senken, daß er den betrachteten N-Substituenten aus der Amidinebene herausdreht, d.h. den Grundzustand des Systems (H) energetisch anhebt und den nucleophilen Angriff des Iminstickstoffs an C-1 sterisch begünstigt. Entsprechende Voraussetzungen könnte für unser Amidin ein o-substituierter Arylrest als N-Substituent erfüllen.

Wie bereits zu Beginn dieser Arbeit erwähnt, berichtete Chapman [4] erstmals über die 1.3-Verschiebung von Aromaten in triphenylsubstituierten Amidinen. Seine Ergebnisse wurden kürzlich von Minkin [5] spektroskopisch bestätigt (s. S. 2). Wir überprüften die 1.3-Wanderungsmöglichkeit in monoarylsubstituierten Amidinen und erweiterten dadurch die auf diesem Gebiet bereits geleistete Arbeit erheblich.

4.1. N-(2,4-Dinitro)phenyl-N,N'-dimethylbenzamidin (23)

Eine Bedingung für einen ionischen Verlauf der 1.3-Arylverschiebung ist die Stabilisierung der negativen Ladung im Cyclohexadienylsystem, das in Folge eines nucleophilen Angriffes des Iminstickstoffs an C-1 gebildet würde. Als Phenylsubstituenten wählten wir daher die Nitrogruppe, speziell sollte zuerst das N-(2,4-dinitro)arylsubstituierte Benzamidin 23 untersucht werden. Die Darstellung von 23 erfolgte durch Kondensation des Amidins 1 mit 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol (Gl. 21).

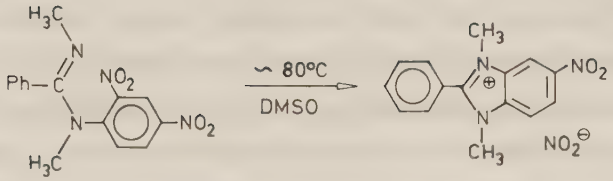
(21)



1 23

Da im ^{1}H-NMR-Spektrum von 23 bei 37°C zwei separate Signale für die N-CH_3-Protonen auftraten, waren wiederum Hochtemperaturmessungen notwendig. Beim Erwärmen einer Probe von 23 in Dimethylsulfoxid beobachteten wir anstelle einer Koaleszenz eine signifikante paramagnetische Verschiebung der Methylresonanzen um ca. 1 ppm beobachtet. Die neu erscheinenden Signale waren dabei einer definierten Verbindung zuzuordnen, die sich aufgrund ihres polaren Charakters durch Ausfällen mit einem Chloroform/Petrolether-Gemisch aus dem genannten Lösungsmittel isolieren ließ. Nach der Elementaranalyse sowie ihrer chemischen und spektroskopischen Eigenschaften erwies sich diese Substanz als das Benzimidazoliumnitrit 24 [26]:

(22)

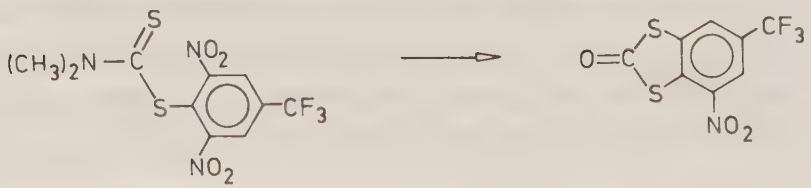


23 24

Bei höheren Temperaturen hatten wir nach Gl. (22) ^{1}H-NMR-spektroskopisch "lediglich" eine nucleophile Verdrängung der o-ständigen Nitrogruppe, d.h. einen Angriff des Iminstickstoffs an einem zu C-1 benachbarten Kohlenstoffatom verfolgt. Eine in der NMR-Zeitskala langsam verlaufende 1.3-Verschiebung des Dinitroaromaten in 23 ist allerdings dennoch nicht auszuschließen (s.Abschnitt 4.2.).

In einem Sammelreferat [27] ist kürzlich betont worden, daß die Nitrogruppe häufiger ähnlich gute nucleofuge Eigenschaften aufweist wie das Fluor. Gerade in letzter Zeit wurde über eine Anzahl intramolekularer Ringschlußreaktionen unter Austritt von NO_2^- berichtet [28]. Als Beispiel soll hierzu die Bildung des 1.3-Benzodithiol-2-on 26 aus dem Dithiocarbamat 25 genannt sein (Gl.22a)[29].

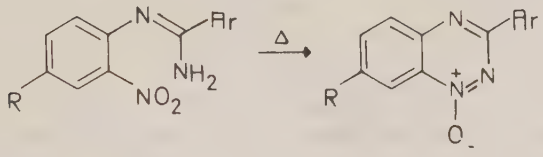
(22a)



25 26

In diesem Zusammenhang scheint die Zyklisierung des N-(2,4--dinitro)phenylsubstituierten Amidins 23 unter Austritt von Nitrit plausibel (Gl. 21), zumal sie unter Ausbildung eines aromatischen Systems abläuft. Allerdings ist zu beachten, daß die Reaktionsmöglichkeiten o-substituierter Nitrobenzole sehr vielfältig sind [30]. Im Besonderen muß ein Angriff an der Nitrogruppe selbst berücksichtigt werden. So zyklisieren beispielsweise die N-monosubstituierten Amidine (I) unter Basenkatalyse zu Benzotriazin-N-Oxiden (J).

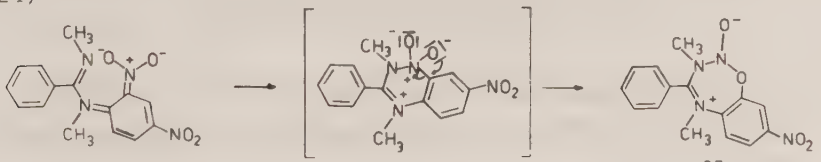
(23)



(I) (J)

Eine analoge Reaktion von 23 könnte zu 23a als Zwischenprodukt führen (Gl. 24), dessen Stabilisierung nach Art einer Meisenheimer-Umlagerung zum Siebenring-Heterozyklus 27 denkbar ist.

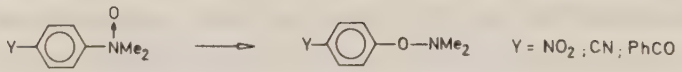
(24)



23 23a 27

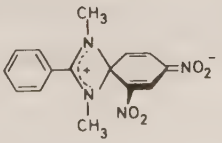
Eine vergleichbare 1.3(N→O)-Arylwanderung wurde erst kürzlich in substituierten Dimethylanilinoxiden (I) beobachtet, die

sich thermisch zu trisubstituierten Hydroxylaminen (II) umlagern lassen [31].



I II

Die Bildung des Oxatriazepiniumringes 27 konnte jedoch ebenso eindeutig wie das Spiromeisenheimersalz 28 im Verlauf der nachfolgend beschriebenen Strukturaufklärung ausgeschlossen werden.



28

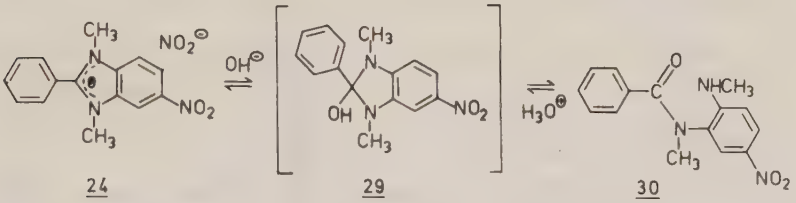
4.1.1. Wege zur Strukturaufklärung des thermischen Zyklisierungsproduktes von 23; chemische Eigenschaften des Benzamidazoliumnitrits 24

Das Benzimidazoliumkation in 24 läßt sich aus seiner wäßrigen Lösung mit Natriumperchlorat als schwerlösliches 1,3-Dimethyl-2-phenyl-5-nitrobenzimidazolium-perchlorat ausfällen (Schmp. 254°C). Letzteres ist von einer russischen Arbeitsgruppe [32] bereits auf einem der üblichen Synthesewege aus N,N'-Dimethyl-5-nitro-o-phenylendiamin erhalten worden

(Schmp. 255°C). Aus dem Filtrat der Fällung kann das Nitrit in der üblichen Weise mit Sulfanilsäure und ∝-Naphthylamin nachgewiesen werden [33].

Mit 10-proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung geht 24 bereits bei Raumtemperatur unter Öffnung des Imidazolringes quantitativ in das Säureamid 30 über (Gl. 25).

(25)



24 29 30

Die leichte Ringöffnung dürfte auf den Elektronenzug der Nitrogruppe in 5-Stellung zurückzuführen sein, beim unsubstituierten 1.3-Dimethyl-2-phenylbenzimidazoliumchlorid bleibt die Reaktion mit Natriumhydroxid auf der Stufe des 2-Hydroxy-2-phenylbenzimidazolins stehen [34]. Trägt dagegen ein Benzimidazoliumstickstoff einen 2,4-Dinitrophenylrest, so erfolgt eine Öffnung des Imidazolringes bereits mit schwachen Basen, wie z.B. Anilin und Pyridin [35].

Abbildung 7 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des Säureamids 30. Die charakteristische Aufspaltung des Aminomethylprotonensignals zum Dublett (J = 5,0 Hz) läßt sich durch Einstrahlen mit der Resonanzfrequenz des NH-Wasserstoffs aufheben. Im Nitroaromaten von 30 ist gegenüber 23 für sämtliche Phenylprotonen erwartungsgemäß eine deutliche diamagnetische Verschiebung zu beobachten, denn die 2. Nitrogruppe von 23 ist formal durch

eine Amidfunktion, der Amidinrest in 23 durch die Methylamingruppe in 30 ersetzt.

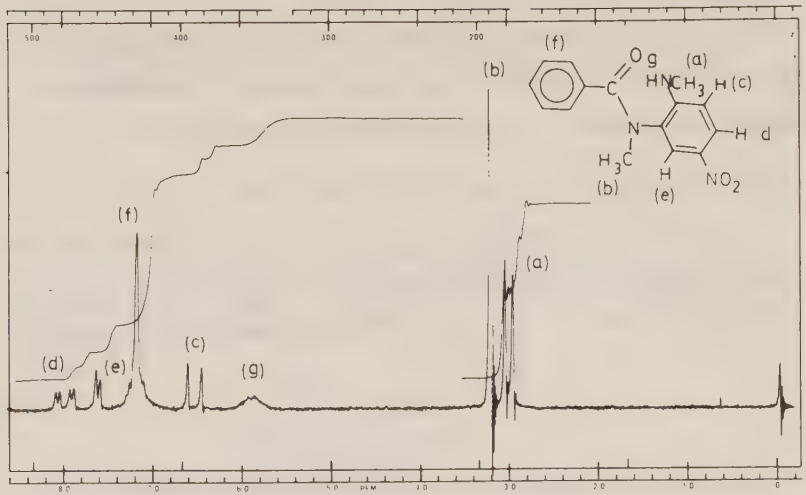
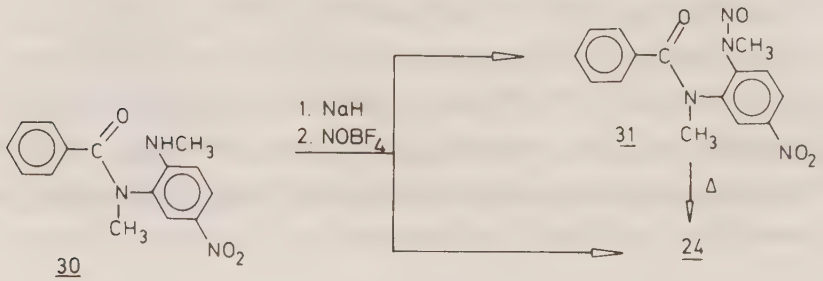


Abb. 7 : ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 30

Das Benzamidderivat 30 reagiert nach Deprotonierung durch Natriumhydrid mit Nitrosyltetrafluorborat zum Nitrosamin 31 als Hauptprodukt. Daneben wird etwas Benzimidazoliumsalz 24 zurückgebildet - vermutlich über eine partielle O-Nitrosierung der Säureamidfunktion.



Auch 31 läßt sich durch Kochen in Brombenzol (etwa 45 Min.) rezyklisieren, die Ausbeute an Benzimidazoliumsalz 24 (hier als Nitrat anfallend) beträgt allerdings wegen partieller Zersetzung des Eduktes nur etwa 30%. Das N-(2,4-dinitro)phenyl-substituierte Benzamidin 23 geht unter den gleichen Bedingungen quantitativ in 24 über.

Der Ersatz des NH-Protons in 30 durch die Nitrosogruppe führt im ^{1}H-NMR-Spektrum von 31 zu einer deutlichen para-magnetischen Verschiebung des AMX-Systems der 3 H-Atome am Nitroaromaten (s. Abb. 8).

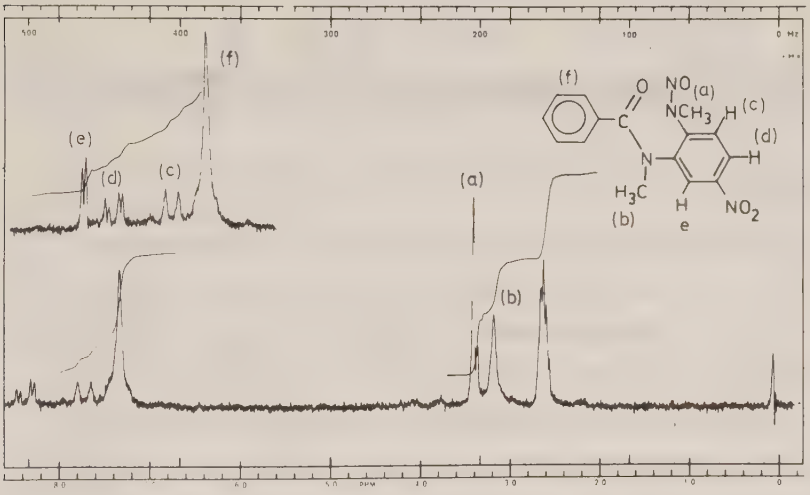


Abb. 8 : ^{1}H-NMR-Spektrum (D_6-DMSO) von 31 bei +37°C

Auffällig ist ferner die Verbreiterung des bei höherem Feld gelegenen Methylprotonensignals; beim Abkühlen einer Probe des Nitrosamins 31 in Aceton wird auch die zweite CH_3-Absorption

unscharf und man bekommt nach einer Koaleszenz um $0^{\circ}C$ bei tiefen Temperaturen (-25 bis $-56^{\circ}C$) insgesamt vier Singuletts für die Methylgruppen (s. Abb. 9).

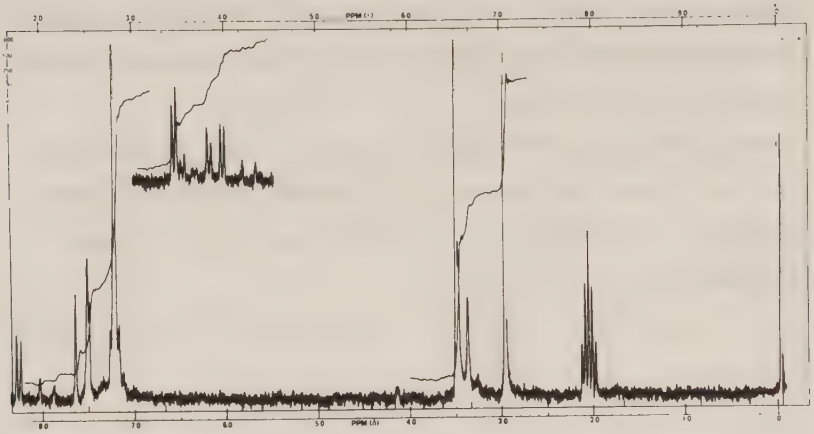


Abb. 9 : ^{1}H-NMR-Spektrum (D_6-Aceton) von 31 bei $-25^{\circ}C$

Wie Abbildung 9 zeigt, tritt auch eine Verdopplung der Resonanzen im aromatischen Breich ein. Wahrscheinlich beruht die Temperaturabhängigkeit des Protonenspektrums von 31 auf der Rotationshinderung um die partielle CN--Doppelbindung des Benzamids. Die ebenfalls zu berücksichtigende Rotationsbarriere um die N-N-Bindung der Nitrosamingruppe sollte vergleichsweise größer sein ($\Delta G^{\neq} > 20$ Kcal/Mol) [15]. Im Fall des N-Methyl-N-nitrosoanilins ist zudem sowohl im ^{13}C-NMR-[36] als auch im ^{1}H-NMR-Spektrum [37] nur das cis-Methylisomer I nachweisbar. Die Lage des Gleichgewichtes in (30) wird dabei auf den Verlust an Überlappungsenergie im trans-Isomer II zurückgeführt [37]. Entsprechend dürften die Verhältnisse im

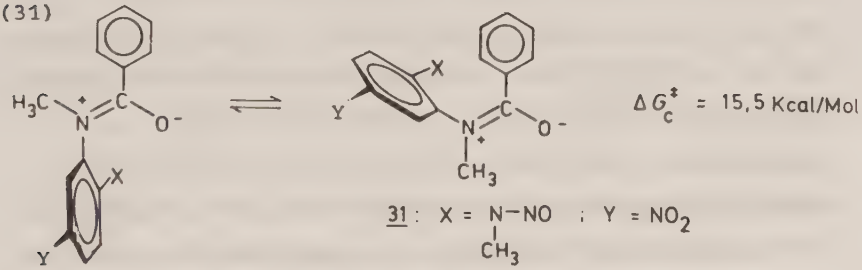
Nitrosamin 31 liegen; diep-ständige Nitrogruppe (Y = NO_2) sollte infolge ihres -M-Effektes die coplanare Anordnung in I zusätzlich begünstigen.

(30)

I II

Mit Hilfe der Eyring-Gleichung kann aus der Koaleszenztemperatur ($T_c \approx 0^oC$) und der Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta_{CH_3}$ = 24 Hz die Aktivierungsenergie $\Delta G_c^{\ddagger}$ des in 31 verfolgten dynamischen Prozesses auf etwa 15,5 Kcal/Mol geschätzt werden. Dieser Wert ist mit der Rotationsschwelle um die CN-Einfachbindung im N-Dimethylbenzamid vergleichbar ($\Delta G_c^{\ddagger}$ = 14,4 Kcal/Mol) [38].

(31)



$\Delta G_c^{\ddagger}$ = 15,5 Kcal/Mol

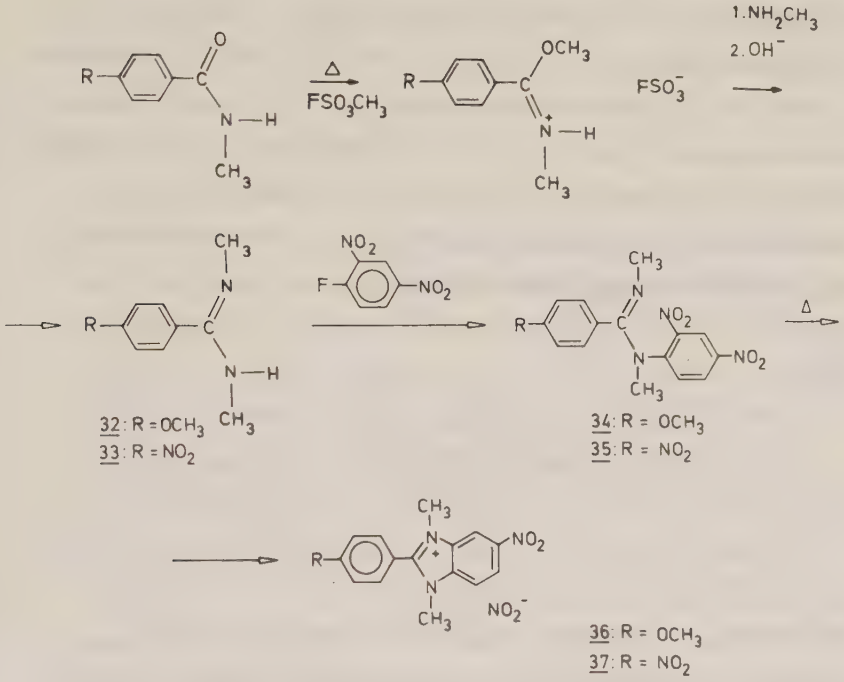
31 : X = N(CH$_3$)–NO ; Y = NO_2

4.1.2. Zur Zyklisierungsmöglichkeit N-arylsubstituierter Benzamidine

Benzimidazoliumsalze werden in der Regel aus Benzimidazolen selbst oder aus N,N'-disubstituierten o-Phenylendiaminen hergestellt [39]. In der Reihe der unterschiedlichen Synthesewege zu Benzimidazolen ist auch die Zyklisierung von N-Arylamidinen durch elektrophile Substitution bekannt [39]. Der nucleophile Ringschluß des N-(2,4-dinitro)phenylsubstituierten Benzamidins 23 stellt dagegen einen neuen, direkten Weg zu Benzimidazoliumsalzen dar. Aus diesem Grund interessierte uns die Frage, welchen Einfluß Veränderungen am Amidin 23 auf die thermische Zyklisierungsmöglichkeit nehmen.

Die erste Variation am Amidinsystem bestand in der Einführung von p-Substituenten an den Benzamidinaromaten, als Beispiel wurde mit der Methoxygruppe ein elektronendrückender und mit der Nitrogruppe ein elektronenziehender Rest gewählt. Die Darstellung der zunächst benötigten p-Methoxy- und p-Nitro-N,N'-dimethylbenzamidine 32 und 33 erfolgte durch Aminolyse der entsprechenden Imidoestersalze mit Methylamin, die ihrerseits aus den zugehörigen Benzamiden mit Fluorsulfonsäuremethylester zugänglich sind. Die durch Kondensation von 32 und 33 mit Sangers Reagenz erhältlichen N-(2,4-dinitro)phenylsubstituierten Benzamidine 34 und 35 zyklisieren wie 23 beim Erwärmen in DMSO zu Benzimidazoliumnitriten. Das p-Nitroderivat 37 entsteht allerdings erst

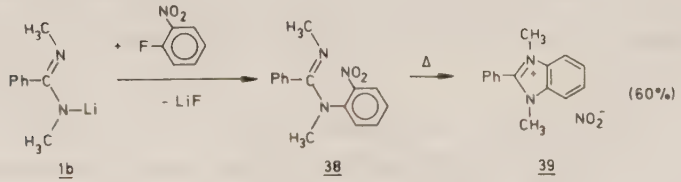
bei etwas höheren Temperaturen (140°C) und in geringerer Ausbeute (ca. 30%) als die p-Methoxyverbindung 36 (ca. 65%).



Dennoch scheint nach diesem Ergebnis die gezeigte Zyklisierungsreaktion zur Darstellung von Benzimidazoliumsalzen mit p-substituierten Arylresten in 2-Stellung allgemein geeignet zu sein.

In Hinsicht auf den Grad der Anwendungsmöglichkeit stellt sich außerdem die Frage, inwieweit auch eine Variation der Substituenten an dem Aromaten erlaubt ist, der nucleophil angegriffen wird. Als nicht essentiell erwies sich dabei die in 23 paraständige Nitrogruppe. So ließ sich das in 5-Stellung unsubstituierte Benzimidazoliumnitrit 39 in 60 proz. Ausbeute ebenfalls thermolytisch aus dem N-(2-Nitro)phenyl-N,N'-dimethylbenzamidin (38) gewinnen. Die Synthese der benötigten Ausgangsverbindung 38 erfolgte gemäß Gl.(34) aus dem Lithiumsalz von 1 und 1-Fluor-2-nitrobenzol.

(34)

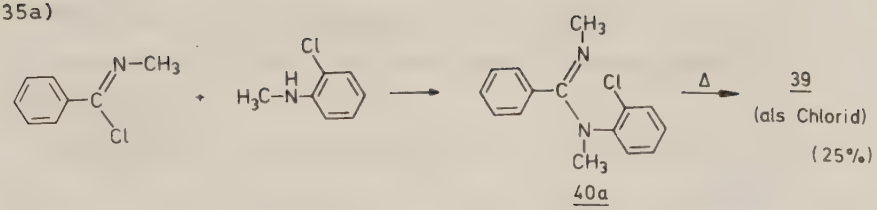


1b 38 39

Die symmetrische Struktur von 39 wird sowohl durch das ^{13}C-NMR-(mit insgesamt nur 9 Kohlenstoffresonanzen) als auch durch das ^{1}H-NMR-Spektrum (mit nur einem Signal für beide Methylgruppen) bestätigt. Danach konnte die Bildung eines (unsymmetrischen) Oxatriazepiniumringes (s. S. 39, Verb. 27) bei der Thermolyse von 38 spektroskopisch eindeutig ausgeschlossen werden.

Einen weiteren chemischen Beweis für die intramolekulare, nucleophile Verdrängung des Orthosubstituenten lieferte die Zyklisierung des aus N-Methylbenzimidchlorid und 2-Chlor--N-Methylanilin zugänglichen N-(o-Chlor)phenylbenzamidins 40a (Gl. 35a).

(35a)

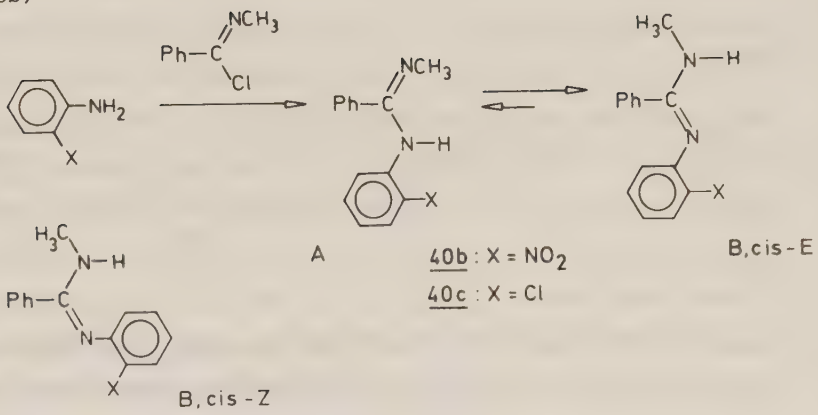


40a

Zugleich bestätigte die Thermolyse von 40a die Erfahrung, daß Chlor merklich schlechtere nucleofuge Eigenschaften als die Nitrogruppe besitzt [27]: Der Ringschluß zum Benzimidazoliumsalz verläuft wesentlich langsamer als beim analogen N-(o-Nitro)phenylbenzamidin 38 und liefert selbst nach 20-stündigem Kochen in Brombenzol nur 25% Ausbeute.

Wesentlich für die Zyklisierungsmöglichkeit der N-Arylamidine scheint schließlich eine N,N'-Dialkylsubstitution zu sein. So ist bei den N-monomethylsubstituierten Verbindungen 40b und 40c auch nach mehrstündigem Erwärmen in DMSO auf 150°C ^{1}H-NMR-spektroskopisch keine Benzimidazoliumbildung nachzuweisen. Eine Erklärung hierfür liefert vermutlich die Lage des in (35b) formulierten Tautomerengleichgewichtes.

(35b)



^{1}H-NMR-spektroskopisch läßt sich zeigen, daß B im Gleichgewicht überwiegt: 1. In Dimethylsulfoxid spalten die N-Methylgruppen beider N-Arylamidine infolge Kopplung des NH-Protons (J = 5 Hz) zum Dublett auf, daneben kann nur im Fall von 40b ein (intensitätsschwächeres) Singulett für das Isomer A beobachtet werden. 2. Gegenüber den N,N'-dimethylierten Derivaten 38 und 40a erfahren die Protonen des o-disubstituierten Aromaten in 40b und 40c eine deutliche Hochfeldverschiebung. Dieser Effekt läßt sich auf eine in B mögliche durchgehende Konjugation des freien Elektronenpaares am Aminstickstoff mit dem aromatischen π-System (des N-Substituenten) zurückführen.

Durch eine bessere Stabilisierungsmöglichkeit der negativen Partialladung am phenylsubstituierten Iminstickstoff in B sollte der Grundzustand dieses Tautomers gegenüber A energetisch abgesenkt sein. Eine Erhöhung der Elektronendichte im

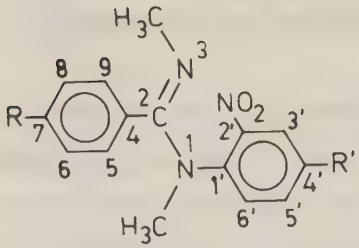
N-Arylrest erschwert aber verständlicherweise eine nucleophile Verdrängung des Orthosubstituenten. Dementsprechend scheiterte auch der Versuch, das Lithiumsalz von 40b (durch Erwärmen auf 150°C in Dimethylsulfoxid) zum Benzimidazol zu zyklisieren.

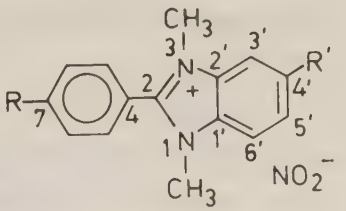
Schließlich ist zu berücksichtigen, daß ein Ringschluß des Tautomers B allein aus sterischen Gründen dann verhindert sein kann, wenn für 40b bzw. 40c nur die E-Form anzutreffen ist und bei der syn-anti-Isomerisierung an der CN-Doppelbindung eine zu hohe Aktivierungsschwelle überwunden werden muß.

4.1.3. Spektrale Daten der Benzimidazoliumsalze

In Tabelle 4 sind die chemischen ^{1}H-Verschiebungen der N-Arylamidine 23, 34, 35 und 38 und ihrer thermischen Zyklisierungsprodukte 24, 36, 37 und 39 zusammengestellt. Die bemerkenswerte Entschirmung der Methylwasserstoffatome in den Benzimidazoliumsalzen dürfte auf den Anisotropieeffekt zweier aromatischer Systeme -dem Phenylsubstituenten in 2-Stellung und dem Benzimidazolaromaten - zurückzuführen sein. Ein stärkerer -I-Effekt seitens der Amidiniumstickstoffe als Folge der positiven Ladung des Moleküls kann keine befriedigende Erklärung dafür sein, im Benzamidinhydrochlorid 1a liegen die Absorptionen der Methylprotonen (in DMSO) nämlich mit 2,78 und 3,03 ppm bei wesentlich höherem Feld. Die paramagnetische Verschiebung der Phenyl-H des Benzamidinaromaten (um 0,3 bis 0,5 ppm) dürfte wie

die Tieffeldlage des (in den Kationen 24,36,37,39) annellierten Phenylringes auf mesomere Effekte zurückzuführen sein.





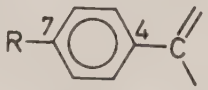
	1-CH_3	3-CH_3	Phenyl--H	6'-H	5'-H	3'-H	O-CH_3
23	2,70(s)	3,12(s)	7,46(m)	7,66(d)	8,46(Teil v.ABx)		-
24	3,97(s)	4,02(s)	7,8 (m)	8,39(d)	8,60(dd)	9,18(d)	-
34	2,73(s)	3,12(s)	7,13 (AA'BB')	7,60(d)	8,43(Teil v.ABx)		3,80(s)
36	3,98(s)	4,03(s)	7,63 (AA'BB')	8,37(d)	8,47(dd)	9,10(d)	3,93(s)
35	2,73(s)	3,15(s)	8,1 (m)	(AA'BB'und ABx)			-
37	4,11(s)	4,14(s)	8,5 (m)	(AA'BB'und Teil v. ABx)		9,17(d)	-
38+	2,83	3,12(s)	7,25(cm)			7,73 (x-Teil)	-
39+	4,00(s)		7,95(cm)				-

+in $CDCl_3$ vermessen
++in D_4-Methanol vermessen

Tab. 4: ^{1}H-NMR-Daten (D_6-DMSO) der N-(2-Nitro)phenylsubstituierten Benzamidine 23, 34, 35, 38 und ihrer Zyklisierungsprodukte 24, 36, 37 und 39. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist im offenkettigen und zyklischen Produkt die gleiche Numerierung gewählt. Kopplungskonstanten s. Prakt. Teil).

Die Beteiligung des Phenylsubstituenten an der Stabilisierung der positiven Ladung des Benzimidazoliumsystems äußert sich in den ^{13}C-NMR-Spektren in einer Tieffeldverschiebung des p-ständigen C-Atoms (um 2-3 ppm) und in einer diamagnetischen Verschiebung von C-4 (um 10 bis 11 ppm, s. hierzu auch Spektrendiskussion auf S. 30 und Tabelle 5).

Tab. 5: Vergleich der chemischen Verschiebungen δ_C von C-4 und C-7 in den N-Arylbenzamidinen 23, 34, 35 ($CDCl_3$) und ihren Zyklisierungsprodukten 24, 36, 37 (D_6-DMSO).



	23	24	34	36	35	37
C_7	129,9	133,2	160,6	162,7	148,5	150,1
C_4	131,5	120,4	123,4	111,9	138,1	126,4

Die ^{13}C-Verschiebungen des Benzimidazoliumaromaten (s. Prakt. Teil) stehen - soweit eine eindeutige Zuordnung mit Hilfe der "gated"-Spektren und durch Spektrenvergleich möglich ist - in guter Übereinstimmung mit den von Kleinpeter [40] und Pugmire [41] angegebenen ^{13}C-Daten von Benzimidazoliumkationen.

IR-spektroskopisch manifestiert sich die Zyklisierung der (o - nitro)phenylsubstituierten Dialkylamidine im Verschwinden der intensiven CN_2-Valenzschwingung (ν_{as}) oberhalb 1600 cm^{-1}. Ferner ist für die Salze eine sehr

starke Bande im Bereich von 1200 - 1270 cm^{-1} charakteristisch, die dem Nitrit-Ion zuzuordnen ist. Der IR-Spektrenvergleich von N-(2-Nitro)phenyl-N,N'-dimethylbenzamidin (38) und seinem Ringschlußprodukt 39 (Abb. 10 und 11) gibt einen zusätzlichen Hinweis für die nucleophile Verdrängung der Nitrogruppe: Eine Bande, die der symmetrischen Valenzschwingung des NO_2-Restes zugeschrieben werden könnte (38: ν_s = 1350 cm^{-1}) tritt beim Thermolyseprodukt 39 nicht auf.

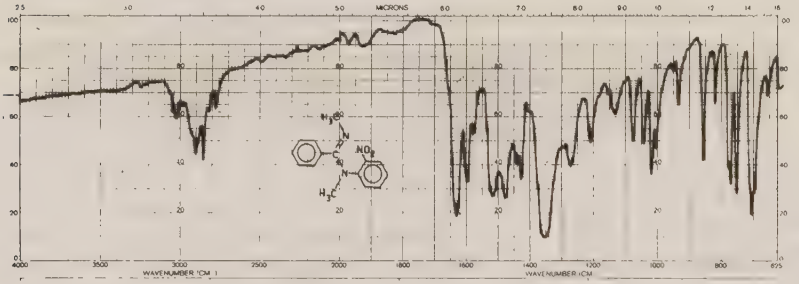


Abb. 10 : IR-Spektrum (KBr) von 38

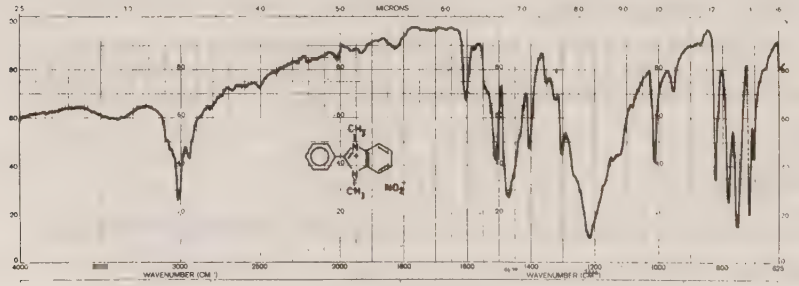


Abb. 11 : IR-Spektrum (KBr) des Thermolyseproduktes 39

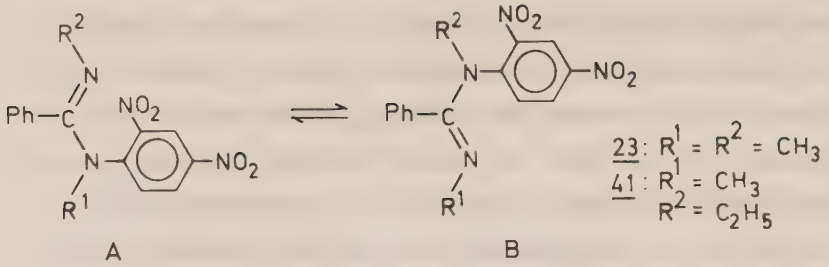
Das Elektronenspektrum von 24 hat in Methanol ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 290 nm (log ε: 4,17). Allein aufgrund dieser Lage von λ_{max} kommt ein Spiromeisenheimerkomplex (s. S. 30) als mögliche Struktur des Zyklisierungsproduktes nicht in Frage. Nach Strauss [42] ist nämlich für Meisenheimersalze von Dinitroaromaten ein längstwelliges Maximum stets zwischen 400 und 500 nm zu beobachten.

4.2. N-(2,4-Dinitro)phenyl-N-methyl-N'-ethylbenzamidin (41a)

Eine gegenüber der ^{1}H-NMR-Zeitskala "langsame" + 1.3-Tautomerie des 2,4-Dinitrophenylrestes im N,N'-Dimethylbenzamidinsystem kann nicht direkt nachgewiesen werden, da es sich hierbei um eine entartete Umlagerung handelt. Andere Verhältnisse liegen dagegen in einem unsymmetrisch substituierten N,N'-Dialkylamidin vor. Wenn Isomeren in (36) vergleichbare Energieinhalte ($G \lesssim 1$ kcal/Mol) besitzen, so müssen sich im Gleichgewicht von (36) beide tautomeren Formen A und B nebeneinander nachweisen lassen, es sei denn, daß die Gleichgewichtseinstellung durch eine hohe Aktivierungsbarriere der 1.3-Verschiebung zu langsam erfolgt. Um eventuell einen indirekten Hinweis auf eine 1.3-Wanderung des Dinitrophenylrestes in 23 zu erhalten, sollten deshalb die Eigenschaften des unsymmetrisch N-arylsubstituierten Benzamidins 41 untersucht werden, in dem gegenüber 23 eine N-Methylgruppe gegen den Ethylrest ausgetauscht ist.

+Reaktionsgeschwindigkeitskonst. $k_r \ll \Delta\nu/\sqrt{2}$ ($\Delta\nu$ = Signalaufspaltung ohne Austausch) [15]

(36)



4.2.1. Darstellung und Eigenschaften

Zur Synthese des bislang nicht beschriebenen N-(2,4-Dinitro)--phenyl-N-ethyl-N'-methylbenzamidin (41b) wurde vom Benzimidchlorid und N-Ethyl-2,4-dinitroanilin ausgegangen (s. Prakt. Teil). Die direkte Umsetzung beider Reaktionspartner führte - vermutlich wegen zu geringer Nucleophilie des Anilinstickstoffs - weder in Chloroform noch Pyridin (als basischem Lösungsmittel) zum Erfolg. Als gangbarer Weg erwies sich - nach einigen Versuchen mit verschiedenen Basen - die primäre Deprotonierung des Anilins mittels Natriumhydrid, dessen Natriumsalz in Dimethylformamid augenblicklich mit dem Benzimidchlorid reagierte (s. Gl. 37a). Die Reaktion ließ sich gut am Farbwechsel der Lösung von Rot nach Gelb erkennen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des öligen Rohproduktes deutete auf ein Isomerengemisch hin, neben den Signalen von nicht umgesetzter Ausgangsverbindung zeigten sich deutlich die Resonanzen zweier Ethyl-(δ_{CH_3} = 1,17 und 0,97 ppm) und zweier Methylgruppen (δ = 2,80 und 3,12 ppm), die nach ihren Flächensignalen ungefähr im Verhältnis 3 : 1 standen. Aus Ether

konnte das bei dieser Umsetzung zunächst als Nebenprodukt angesehene Isomer 41a kristallin erhalten werden. Es ließ sich mit Hilfe der elementaranalytischen und spektroskopischen Daten (IR, ^{1}H-NMR) als N-(2,4-Dinitro)phenyl-N-methyl-N'-ethylbenzamidin identifizieren.

Interessanterweise kann man bereits wenige Minuten nach Lösen einer Probe von 41a in $CDCl_3$ im ^{1}H-NMR-Spektrum das Erscheinen der Resonanzsignale für das Isomer 41b (s. Gl. 36) beobachten, das sich bei der Reaktion von Benzimidchlorid und N-Ethyl-2,4-dinitroanilin als primäres Hauptprodukt gebildet hatte. In Abbildung 12 ist die Veränderung des Protonenresonanzspektrums ($CDCl_3$) bei der frisch gelösten Verbindung 41a nach 30 minütigem Stehenlassen bei 37°C wiedergegeben.

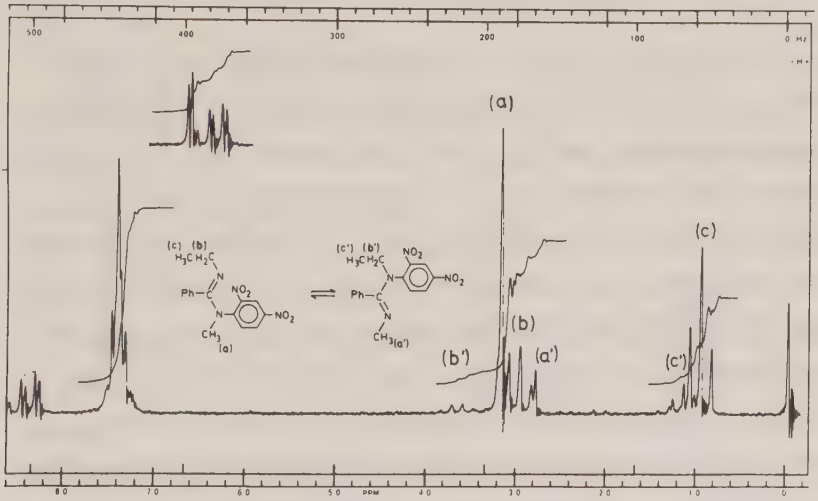


Abb. 12a : ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 41 etwa 1 Min. nach Lösen der kristallinen Verb. 41a bei +37°C

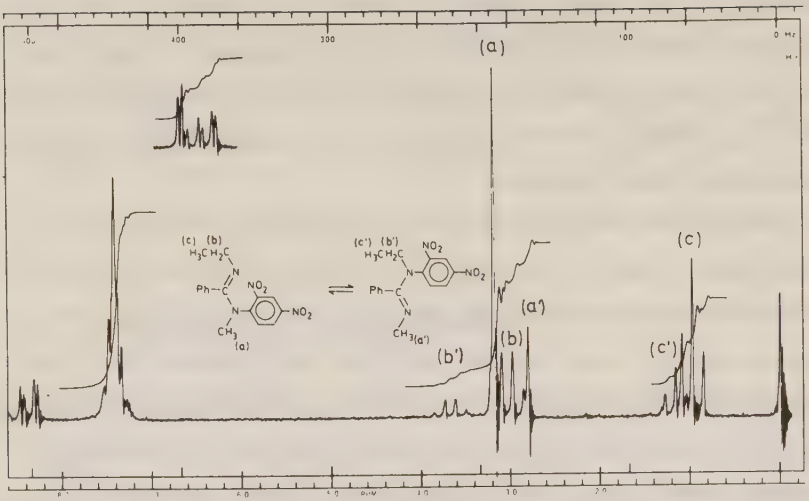
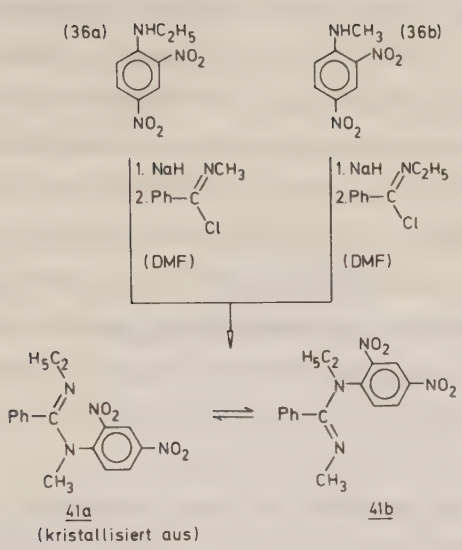


Abb. 12b : ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) eines Gemisches von 41a und 41b nach 30 min. Stehenlassen von 41a bei 37°C

Erwartungsgemäß liefert die analoge Umsetzung von N-Ethylbenzimidchlorid mit N-Methyl-2,4-dinitroanilin das gleiche Isomerengemisch, aber 41a stellt in diesem Fall das Hauptprodukt der Reaktion dar. Die experimentellen Ergebnisse bestätigten so die im Hinblick auf die Stellung des Dinitrophenylrestes in 41a und 41b getroffene Strukturzuordnung, da 41b nach Gleichung 36a, 41a dagegen nach Gleichung 36b als Primärprodukt zu erwarten ist. Die gegenüber 41b paramagnetische Lage der N-Methylprotonen im ^{1}H-NMR von Verb. 41a entspricht nach meinen Erfahrungen allgemein der chemischen Verschiebung von CH_3-Gruppen an einem Amidinstickstoff, der als zweiten Substituenten einen elektronenziehenden Rest trägt.



Die reversible Umwandlung des N-(2,4-Dinitro)phenylamidins 41a in das Tautomer 41b steht im Einklang mit den experimentellen Befunden an N-(2,4,6-Trinitro)phenylsubstituierten N,N'-Diphenylamidinen, für die bereits eine intramolekulare 1.3-(N→N)-Verschiebung des Nitroaromaten nachgewiesen wurde (s. Einleitung und S. 36). Am Beispiel des Amidins 41a konnte jedoch erstmals die 1.3-Wanderungsmöglichkeit von geeigneten Arylresten in Dialkylamidinen aufgezeigt werden. Aufgrund der Eigenschaften von 41 nehmen wir auch für das N-phenylsubstituierte N,N'-Dimethylbenzamidin 23 eine langsame 1.3-Verschiebung des Aromaten an - im Gegensatz zu den bislang untersuchten N,N-Diphenylamidinen stellt dabei die Verdrängung der orthoständigen Nitrogruppe eine intramolekulare irreversible Konkurrenzreaktion dar. Unsere

spektroskopischen Untersuchungen am unsymmetrisch substituierten Amidin 41 zeigen jedoch, daß die 1.3-Verschiebung des Arylrestes schneller abläuft, d.h. eine geringere Aktivierungsenergie erfordert als der Ringschluß zum Benzimidazoliumsalz. Andererseits ist sie nicht so schnell im Hinblick auf die ^{1}H-NMR-Zeitskala, um beispielsweise für beide N-Methylgruppen in 23 eine Koaleszenz zu zeigen. In diesen Beobachtungen darf eine ausdrückliche Bestätigung der zu Beginn dieses Abschnittes angestellten Betrachtungen gesehen werden (s. S. 36). Die Überprüfung einer 1.3(N→N)--Wanderungsmöglichkeit des N-Amidinsubstituenten erfährt zugleich eine eindeutige Rechtfertigung.

Das Gleichgewicht zwischen dem Isomerenpaar 41a und 41b stellt sich in Chloroform bereits bei +40°C innerhalb weniger Stunden ein. Aus dem konstanten Integralverhältnis (I_1/I_2) geeigneter Protonensignale von 41a und 41b kann die Gleichgewichtskonstante K (bei +40°C) definiert werden:

$$K = \frac{I_1}{I_2} = \frac{41a}{41b} = 2{,}4\ (\pm\ 0{,}2)$$

Die Gleichgewichtskonstante ist über die Gleichung: (37)

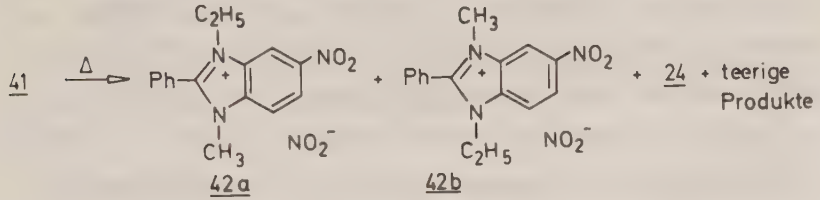
$$\Delta G = - R\ T\ \ln K$$

mit der Änderung der freien Enthalpie ΔG, welche die Lage des Tautomeriegleichgewichtes bestimmt, korreliert. Mit K = 2,4 (± 0,2), T = 313°K und R = 1,98 cal/grad Mol erhält gemäß (37) für ΔG (313°K) einen Wert von-0,54 (± 0,05)Kcal/Mol. Das N-Arylamidin 41a dürfte im 1.3-Tautomeriegleichgewicht

deshalb überwiegen, da hier mit der Methylgruppe ein gegenüber 41b sterisch weniger anspruchsvoller Rest am disubstituierten Amidstickstoff steht.

Beim Erwärmen von 41 oder beim längeren Stehenlassen bei Raumtemperatur beobachtet man ebenfalls eine Zyklisierung zum Benzimidazoliumsystem, jedoch fällt bei der Thermolyse (38) kein einheitliches Produkt an. Neben den erwarteten Strukturisomeren 42a und 42b läßt sich ^{1}H-NMR-spektroskopisch auch die Bildung des 1,3-Dimethyl-2-phenyl-5-nitrobenzimidazoliumsalzes (24) nachweisen. Die Entstehungsweise von 24 muß

(38)



Spekulation bleiben, sehr wahrscheinlich signalisiert sie jedoch eine partielle Zersetzung von 42, da unter milden Bedingungen (tagelangem Stehenlassen einer in Chloroform gelösten Probe bei Raumtemperatur) im ^{1}H-NMR-Spektrum nur Resonanzsignale für die Produkte 42a und 42b sichtbar sind.

5. Derivate des N,N'-Dimethylbenzamidins mit Elementen der 4., 6. und 7. Hauptgruppe als N-Substituenten

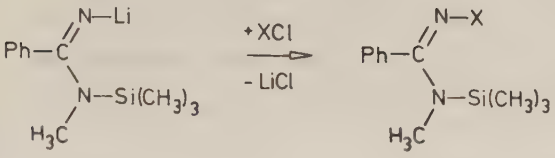
Nachdem bei den bislang untersuchten organischen N,N'-Dimethylbenzamidinderivaten die Aktivierungsenergie einer 1.3(N→N)-Wanderung des Kohlenstoffsubstituenten so hoch lag, daß sie ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht (direkt) verfolgbar war, soll im folgenden - am Beispiel desselben Amidinsystems - die Möglichkeit einer 1.3-Tautomerie von direkt am Aminstickstoff gebundenen Heteroatomen überprüft werden. Speziell interessierten uns die diesbezüglichen Eigenschaften von (organosubstituierten) Elementen E aus den höheren Perioden: Zum einen konnte die Partizipierung unbesetzter d-Orbitale am Verschiebungsmechanismus, zum anderen die erwartete Absenkung der Bindungsenergie (von der N-C- zur N-E-Bindung) eine Valenzisomerisierung im organoelementsubstituierten N,N'-Dimethylbenzamidin (1) begünstigen.

5.1.1. Kovalente Amidin - Elementverbindungen der Kohlenstoff- - Homologen Silicium, Germanium, Zinn und Blei

Eine systematische Untersuchung bis- und mono-organoelement-substituierter Benzamidine mit Elementen der Kohlenstoffgruppen wurde bereits 1968 von Scherer und Hornig[43] vorgenommen. Im Mittelpunkt ihrer Arbeit steht dabei die Umsetzung des metallierten Amidins 43 mit Organoelement-halogeniden des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis zu den bis-organoelement-substituierten Derivaten 44 a-d.

Das auf analogem Weg zugängliche Arsenderivat 44e wird ebenfalls beschrieben.

(39)

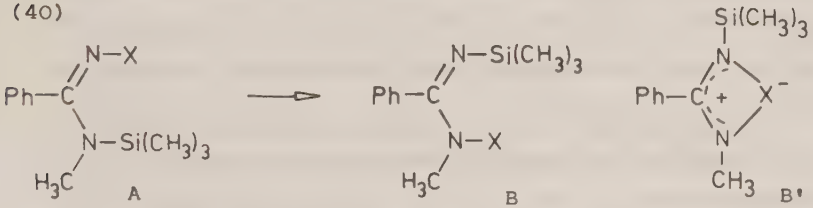


43 44a-e

44a: X = $(CH_3)_3Si$
44b: X = $(CH_3)_3Ge$
44c: X = $(CH_3)_3Sn$
44d: X = $(CH_3)_3Pb$
44e: X = $(CH_3)_3As$

Mit Hilfe von ^1H-Kernresonanzmessungen läßt sich in allen Beispielen von 44 ein 1.3-Ligandenaustausch zwischen X und der Trimethylsilylgruppe nachweisen. Bei den Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen (44b-d) beobachtet man einen irreversiblen intramolekularen 1.3-Substituentenaustausch von der Form A zum Stellungsisomeren B.

(40)

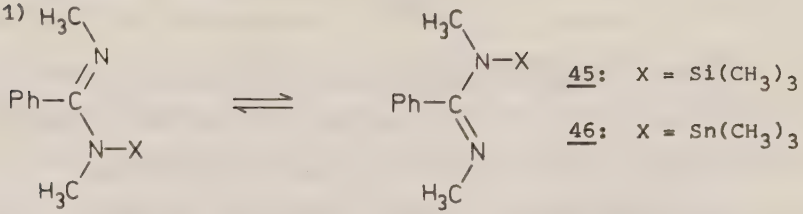


Das Valenztautomer B' wird ebenfalls als mögliche Struktur diskutiert [43]. Für die Arsenverbindung 44e wird (bei 35°C) das Vorliegen beider Stellungsisomeren A und B nebeneinander vermutet.

Die Wanderungsfähigkeit der Organoelement-Substituenten führen die genannten Autoren [43] in erster Linie auf die räumliche Nähe der beiden Amidinstickstoffe sowie auf die leichte Verschiebung der π-Elektronen innerhalb des Amidingerüstes zurück.

In die Untersuchungen von Scherer und Hornig wurde auch die N-Trimethylsilyl- und N-Trimethylstannyl-N,N'-dimethylbenzamidine (45 und 46) mit aufgenommen. Für beide Verbindungen beobachteten die Autoren ^{1}H-NMR-spektroskopisch eine rasche 1.3-Verschiebung des Organoelement-Substituenten. Das Tautomeriegleichgewicht (41) ließ sich durch Abkühlen auf -60°C einfrieren.

(41)



45: X = $Si(CH_3)_3$

46: X = $Sn(CH_3)_3$

In Ergänzung zu der zitierten Arbeit[43)] wurden von uns quantitative Messungen am Beispiel der Silylverbindung 45 vorgenommen. Weitergehende Untersuchungen an 45 erschienen uns auch aus einem anderen Grund interessant: Die oben genannte Arbeitsgruppe schätzte bei der Interpretation der ^{1}H-NMR-Spektren von 44 die Rotationsbarriere um die CN--Einfachbindung in ihren Amidin-Elementverbindungen sehr niedrig, da das hierzu erforderliche freie Elektronenpaar des Amidstickstoffatoms durch (p→d) π -Wechselwirkung mit den Heteroatomen weitgehend beansprucht sein sollte [43)]. Tieftemperaturmessungen zur spektroskopischen Überprüfung dieser Vermutung unternahmen sie jedoch nicht.

5.1.2. N-Trimethylsilyl-N,N'-dimethylbenzamidin

Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 13) des silylierten N,N'-Dimethylbenzamidins 45 sind die N-Methylprotonen - wie für eine schnelle 1.3-Verschiebung nach Gleichung (41) zu erwarten war - bei Raumtemperatur magnetisch äquivalent. Der intramolekulare Verlauf der Ligandenaustauschreaktion wurde

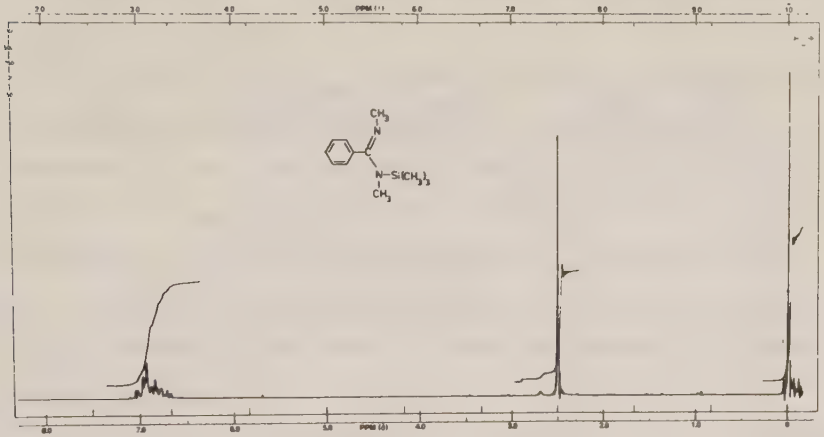


Abb. 13 : ^{1}H-NMR-Spektrum (D_8-Toluol) von 45 bei +40°C (TMS- und Trimethylsilylpeak fallen zusammen)

durch Verdünnungsexperimente überprüft. Beim Abkühlen wird die N-Methylprotonenresonanz unscharf und unterhalb einer Koaleszenztemperatur T_c von -43°C beobachtet man die Aufspaltung in zwei flächengleiche Signale. Nach dem "Einfrieren" des 1.3-Tautomeriegleichgewichtes kann durch weitere Temperaturniedrigung ein zweiter dynamischer Prozess in der Silylverbindung 45 nachgewiesen werden: Der bei höherem Feld gelegene Methylpeak bricht zusammen und trennt unterhalb von -68°C in zwei neue Signale auf (s. Abb. 14).

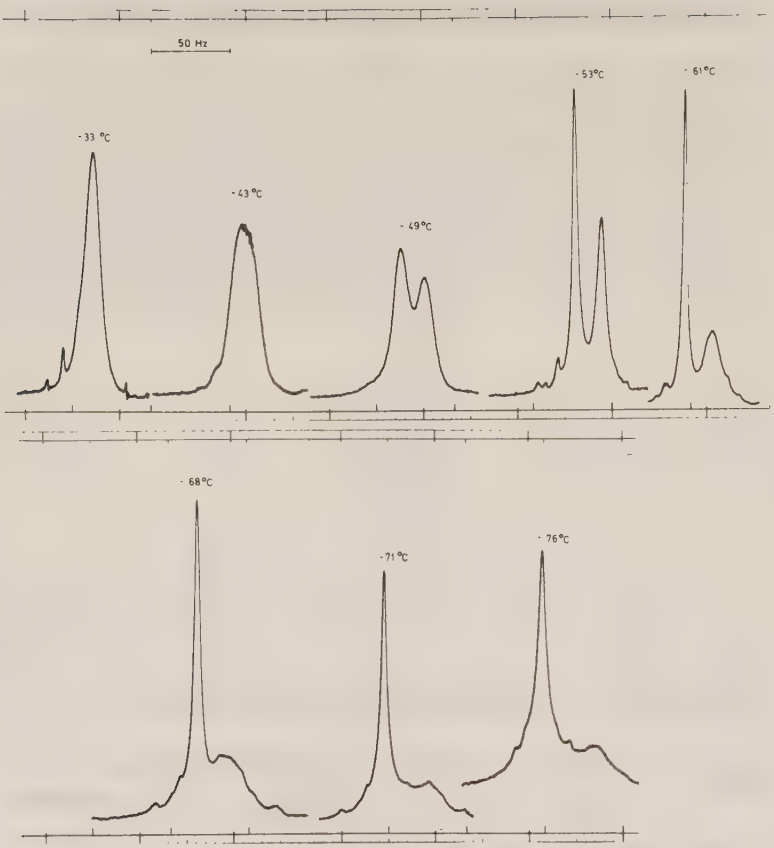


Abb. 14 : Temperaturabhängigkeit der N-Methylprotonen-absorption in 45 (in D_8-Toluol vermessen)

Dieses - von Scherer und Hornig [43] nicht beschriebene - Koaleszenzphänomen dürfte nach unseren Erfahrungen (s. Abschnitt 2.3.) sehr wahrscheinlich mit einer Rotationshinderung um die CN-Einfachbindung zu begründen sein. Offensichtlich erfordert aber die Rotation um die partielle

CN-Doppelbindung in 45 eine geringere Aktivierungsenergie als die zunächst "eingefrorene" 1.3-Silylgruppenwanderung.

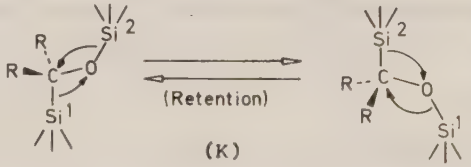
Die Differenz $\Delta\delta_{CH_3}$ der chemischen Verschiebung der Methylprotonen beträgt im Bereich des langsamen N-Substituentenaustausches 16,5 Hz, die Koaleszenztemperatur T_c 230°K: Diese Daten, in die Eyring-Gleichung eingesetzt, liefern für die 1.3-Tautomerie der Silylgruppe eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^{\ddagger}$ = 11,7 Kcal/Mol.

Mit T_c = 205°K und $\Delta\delta_{CH_3} \approx 16$ Hz (wegen der Signalbreite nur Näherungswert, Temperaturabhängigkeit von $\Delta\delta_{CH_3}$ bleibt unberücksichtigt) läßt sich die Rotationsbarriere auf etwa 10,4 Kcal/Mol schätzen. Sie liegt damit nur wenig unter den für die Benzamidine 3, 5 und 6 bestimmten Werten (s. Abschnitt 2.3.), d.h. die mögliche Bindungsverstärkung der NSi-Bindung infolge (p→d)π-Wechselwirkung darf in dieser Verbindung nicht überbewertet werden.

Angesichts der von Scherer und Hornig [43] bereits veröffentlichten Ergebnisse erübrigten sich für uns weitere Untersuchungen an N,N'-Dimethylbenzamidin-Derivaten der Kohlenstoff-Homologen Elemente. Allerdings blieb die Frage offen, ob die beobachtete 1.3-Silylgruppenverschiebung nach einem Synchronmechanismus unter Inversion oder Retention am wandernden Zentrum erfolgt. Ein konzertierter Mechanismus wird beispielsweise für die 1.3-Silylgruppen-Umlagerung von α-Silyl-ketonen zu Silyl-enol-ethern beobachtet [44]. Um Aufschlüsse über den stereochemischen Verlauf der 1.3-Silylverschiebung zu erhalten, muß ein umlagerungsfähiger optisch aktiver Vertreter mit dem Chiralitätszentrum am Siliciumatom dargestellt werden. Dies könnte Stoff

für weitere Arbeiten zu diesem Kapitel geben. Hierzu mag noch auf die Untersuchungen von Reetz et al. [45] hingewiesen sein, die bei der dyotropen Valenzisomerisierung von (Silyl)methyl-silyl-ethern (K) an der wandernden Silylgruppe eine Retention der Konfiguration nachwiesen.

(42)



(K)

Die im N,N'-Dimethylbenzamidinsystem beobachtete 1.3(N→N)--Silylgruppenwanderung läßt sich in eine Reihe von bislang bekannten 1.3-Verschiebungen des trisubstituierten Silylrestes einordnen: Als abschließende Beispiele sind der 1.3-Shift der Silylgruppe in nichtzyklischen Allylsystemen (Wanderung zwischen zwei Kohlenstoffatomen)[46], in Carbonsäureamiden (Wanderung zwischen Sauerstoff und Stickstoff)[47] und in Thiocarbonsäureamiden (Wanderung zwischen Schwefel und Stickstoff)[48] zu nennen.

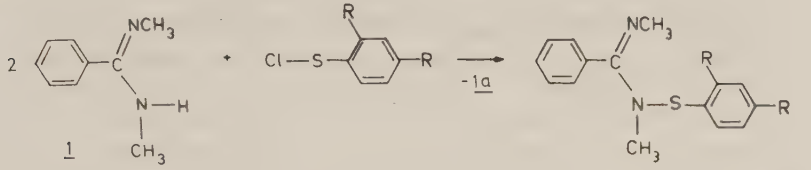
5.2. Derivate des N,N'-Dimethylbenzamidins mit Schwefel und Chlor als N-Substituenten

5.2.1. Sulfenamidine

Mit dem Sulfenylrest sollte bei unseren Untersuchungen auch ein Vertreter der 6. Hauptgruppe auf die Möglichkeit einer 1.3(N→N)-Verschiebung hin überprüft werden. Als Beispiel wählten wir die bislang nicht beschriebenen N-phenylsulfenyl- und N-(2,4-dinitro)phenylsulfenyl-substituierten N,N'-Dimethylbenzamidine 47 und 48. Ihre Synthese gelang analog zum Darstellungs-

verfahren der gut bekannten Sulfenamide [49] durch Umsetzung der entsprechenden Sulfenylchloride mit dem Ausgangsamidin 1.

(43)

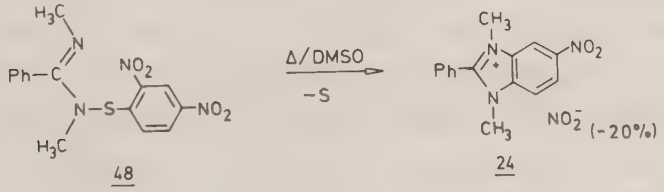


47: R = H
48: R = NO_2

In den Protonenresonanzspektren ist bei keinem der beiden Sulfenamidine eine Koaleszenz der Methylprotonensignale zu beobachten. Für das N-Phenylsulfenyl-N,N'-dimethylbenzamidin (47) konnte bei 190°C in Diphenylether zwar eine Verbreiterung der N-CH_3-Signale vermerkt werden, aber eine Verringerung der Verschiebungsdifferenz blieb aus. Außerdem erschien bei ca. 2,1 ppm ein neues Signal, was auf eine beginnende Zersetzung der Verbindung schließen ließ.

In dem Sulfenylamidin 48 sollte durch den Elektronenzug der o- und p-ständigen Nitrogruppen der nucleophile Angriff des Iminstickstoffs am Schwefel erleichtert werden. Beim Erwärmen von 48 in Dimethylsulfoxid trat jedoch überraschenderweise unter Schwefelabscheidung -neben partieller Zersetzung- wiederum eine Zyklisierung zum bekannten Benzimidazoliumsalz 24 ein [26].

(44)

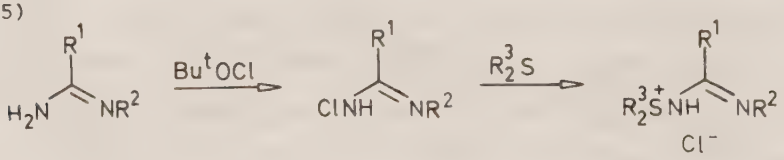


5.2.2. (N,N'-Dimethyl)benzamidino-diphenylsulfonium- — hexafluoroantimonat

Um die Elektrophilie des Schwefels zu steigern, bot es sich an, von den Phenylsulfenylamidinen zum Diphenylsulfoniumsalz überzugehen, d.h. eines der freien Elektronenpaare am Schwefel durch die Bindung zu einem weiteren Phenylsubstituenten zu beanspruchen. Aus einem nucleophilen Angriff des Iminstickstoffs am Sulfoniumschwefel würde primär ein tetrakovalent gebundenes S-Atom resultieren: Unter diesem Aspekt ist die Überprüfung der 1.3(N→N)-Wanderungsmöglichkeit gleichbedeutend mit der Frage nach der Tendenz des positiv geladenen, trivalenten Schwefels seine Koordinationszahl vorübergehend auf vier zu erhöhen.

Zur Darstellung des Benzamidino-diphenylsulfoniumsalzes 50 sollte ein Weg beschritten werden, der im Fall von N-unsubstituierten [50] oder auch N-arylsubstituierten [51] Benzamidinen und Dialkylsulfiden als Edukten bereits zu den gewünschten Sulfoniumsalzen geführt hatte. Nach Gl.(45) wird das Amidin dabei zunächst mit t-Butylhypochlorit in die N-Chlorverbindung übergeführt, die dann mit dem Sulfid zum entsprechenden Azasulfoniumchlorid reagiert. Auf diese Weise konnte z.B. das Dimethylsulfoniumsalz (R^1 = Ph, R^2 = H, R^3 = CH_3) in sehr guter Ausbeute

(45)



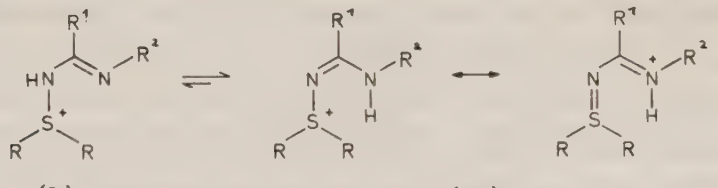
(84 %) erhalten werden [52]. Meines Wissens sind dagegen Sulfoniumsalze mit einem N,N'-Dialkyl (bzw. auch Diaryl)-amidin als Azakomponente bislang nicht beschrieben.

Das gemäß (45) benötigte N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin (49) fiel bei der Chlorierung mit t-Butylhypochlorit als stark hydrolyseempfindliches Öl an. Die thermische Stabilität der Verbindung reichte jedoch für eine destillative Reinigung aus. Da uns 49 zugleich die Gelegenheit gab, am Beispiel des Chlors einen Vertreter der 7. Hauptgruppe auf eine 1.3(N→N)-Verschiebungsmöglichkeit im N,N'-Dimethylbenzamidin zu überprüfen, soll auf die Eigenschaften des ebenfalls noch unbekannten N-Chlorbenzamidins 49 in einem separaten Kapitel (s. Abschnitt 5.2.3.) näher eingegangen werden.

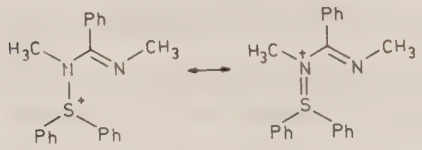
Für den nächsten Reaktionsschritt, der Umsetzung des N-Chloramidins 49 mit Diphenylsulfid, erwiesen sich die zur Darstellung der Sulfoniumsalze (L) (s. Gl. 45) gewählten Reaktionsbedingungen (z.B. mehrstündiges Rühren der Reaktionspartner bei 15°C in Acetonitril) als nicht ausreichend. Auch bei Versuchen mit anderen Sulfiden, wie Di-(p-methoxy)phenylsulfid, Thioanisol, 4-Nitrothioanisol und Dimethylsulfid, unterblieb entweder wie im Fall des Diphenylsulfids die Sulfoniumchloridbildung völlig, oder das Salz war so stark mit den Ausgangsverbindungen und undefinierten Zersetzungsprodukten verunreinigt, daß eine Isolierung nicht gelang. Eine Erklärung für dies unterschiedliche Reaktionsverhalten des N,N'-dialkylsubstituierten N-Chloramidins 49 gegenüber Thioethern sollte in der Stabilisierungsmöglichkeit der resultierenden Sulfoniumsalze zu finden sein. So ist in den

Verbindungen (L) aufgrund einer möglichen 1.3-H-Tautomerie eine bessere Delokalisierung der positiven Ladung als in 50a anzunehmen (s. Gl. 46). Unverständlicherweise wurde in der Literatur [51,52] die vermutlich sehr viel stabilere tautomere Form (L') (für R = CH_3, R^2 = H) überhaupt nicht diskutiert.

(46)



(L) (L')



50a

Durch Abfangen des Chlorids mittels Ag^+-Ionen gelang es uns jedoch, das Kation 50a dennoch auf dem gezeigten Weg (s. Gl. 45) darzustellen. Als besonders gut geeignet erwies sich der Zusatz einer äquimolaren Menge von Silberhexafluorantimonat zu den in den Dichlormethan gelösten Reaktanden. Aus dem Filtrat der Silberchloridfällung kristallisierte das Sulfoniumsalz 50 als analysenreines, im festen Zustand relativ hydrolysebeständiges Hexafluorantimonat aus. Das analog hergestellte Tetrafluoroborat von 50 fällt dagegen als viskoses Öl an, das in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit rasch zu Diphenyl-

sulfoxid und Benzamidiniumhydrochlorid 1a hydrolysiert.

Das in Abbildung 15 wiedergegebene ^{1}H-NMR-Spektrum des Salzes 50 zeichnet sich durch die Tieffeldlage der am Sulfonium-Schwefel gebundenen Aromaten (scharfes Singulett bei δ = 7,8 ppm für die zehn Phenyl-H) und durch die magnetische Nichtäquivalenz der N-Methylgruppen aus (2 Signale bei δ = 2,83 und 3,08 ppm). Auch Hochtemperaturmessungen in

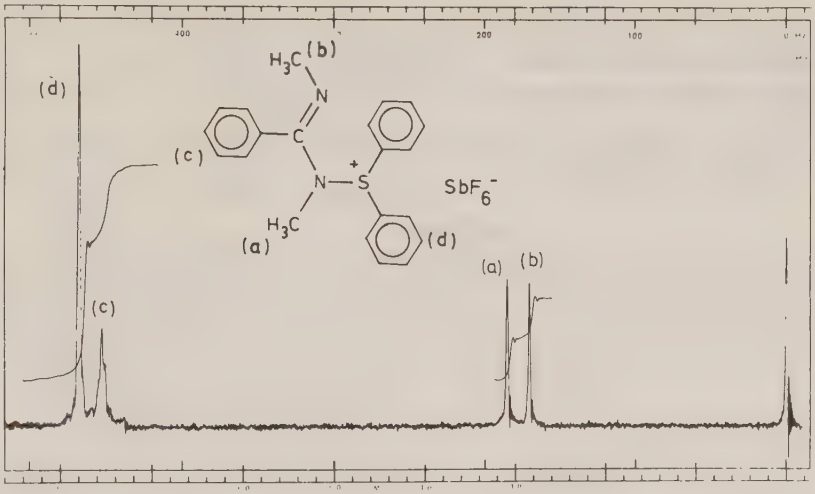


Abb. 15 : ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 50

unterschiedlich polaren Lösungsmitteln (o-Dichlorbenzol, 1.1.2.2.-Tetrachlorethan) erbrachten keine Koaleszenz der CH_3-Protonen, oberhalb 120°C wurde lediglich eine Zersetzung der Substanz beobachtet. Eine rasche 1.3(N→N)-Verschiebung des Sulfoniumrestes in 50 war damit nicht nachweisbar.

Dementsprechend sind auch im ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 50 zwei Signale für die Methylkohlenstoffatome (δ = 38,3 und 33,6 ppm) zubeobachten. Charakteristisch für das Kation

50a sind die chemischen Verschiebungen der aromatischen C-1'(C-4)-und C-4'(C-7)-Atome (s. Abb. 16 und die Ausführungen auf S. 94). Die diamagnetische Resonanzlage der Kohlenstoffe C-1' und C-4 indiziert wieder eine positive (Partial)Ladung am betreffenden Bindungspartner (Schwefel bzw. Amidin-C-Atom), an deren mesomerer Stabilisierung die aromatischen π -Systeme beteiligt sind.

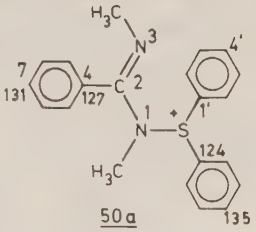


Abb. 16: ^{13}C-NMR-Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffe C-1'(C-4) und C-4'(C-7) in 50 (in $CDCl_3$ vermessen).

Im IR-Spektrum von 50 findet man die asymmetrischen CN_2-Vibration des Amidins bei 1655 cm^{-1}, diese im Vergleich zu den bislang synthetisierten N,N,N'-trisubstituieren Amidinen um 20 - 40 cm^{-1} frequenzhöhere Lage ist mit einer Konjugationserniedrigung innerhalb der Amidingruppierung vereinbar, da das freie Elektronenpaar des Aminstickstoffs durch (p→d)--π -Wechselwirkung mit dem Sulfoniumschwefel beansprucht sein wird.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß der für die Synthese von Verbindung 50 beschriebene Weg prinzipiell auch zur Darstellung der analogen Dialkylsulfoniumsalze geeignet scheint. Spektroskopisch (^{1}H-NMR) nachgewiesen wurde beispielsweise die Bildung des N,N'-Dimethylbenzamidino-dimethylsulfoniumsalzes bei der Umsetzung von 49 und Dimethylsulfid unter Zusatz von Silbertetrafluoroborat. Die Dialkylsulfoniumverbindung zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum (D_4-Methanol) eben-

falls separate Signale für die N-Methylprotonen bei δ = 2,97 und 3,08 ppm, die auch bei 150°C in Brombenzol nicht koaleszieren. Da somit auch an diesem Beispiel eine schnelle 1.3-Wanderung des Sulfoniumrestes ausgeschlossen war, wurde auf eine Reindarstellung des Salzes verzichtet.

5.2.3. N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits erwähnt, bot es sich an, am Beispiel der zur Sulfoniumsalzdarstellung benötigten N-Chlorverbindung 49 auch die 1.3-Wanderungsmöglichkeit eines Vertreters der 7. Hauptgruppe zu überprüfen. In Ergänzung der bisherigen Betrachtungen sollte hier auch ein radikalischer Verlauf für die 1.3-Verschiebung des N-Substituenten diskutabel sein, da (bei höheren Temperaturen) eine homolytische Spaltung der NCl-Bindung nicht ausgeschlossen werden kann.

In Abbildung 17 ist zunächst das ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des N-Chlorbenzamidin 49 bei Raumtemperatur wiedergegeben - mit zwei getrennten Signalen für die sechs Methylprotonen bei 2,99 und 3,13 ppm. Beim Erwärmen der Substanz in Diphenylether (wie auch Hexachlorbutadien) wird oberhalb von 100°C eine Verbreiterung für die N-CH_3-Resonanzsignale beobachtet (Abb. 18), leider erfolgte bei der Koaleszenztemperatur von 119°C (bzw. 138°C) auch eine rasche Zersetzung der Verbindung, so daß das Koaleszenzsignal selbst nur kurzzeitig (ca. 1 Min.) zu sehen war.

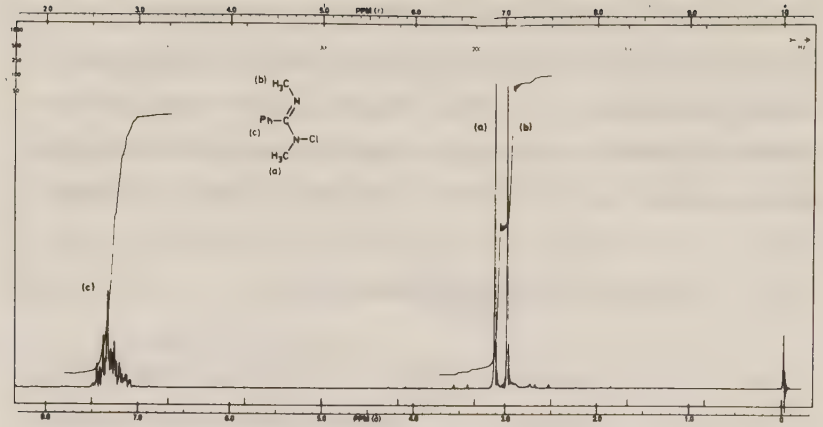


Abb. 17 : ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 49 bei +40°C

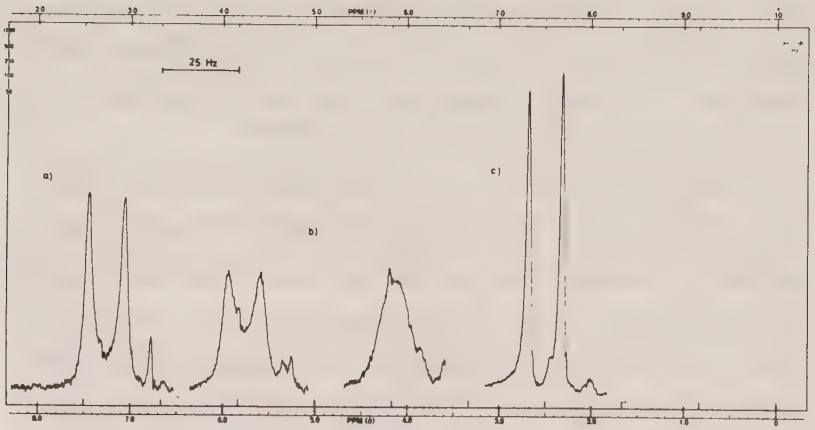
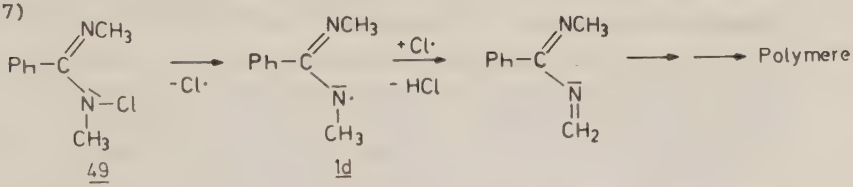


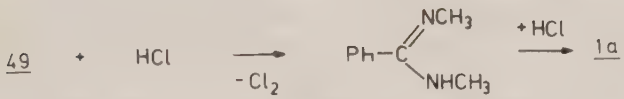
Abb. 18 : Temperaturabhängige Veränderungen im Protonenresonanzspektrum (Diphenylether) von 49 (Bereich der Methylprotonenabsorption).
Messung im Koaleszenzbereich a) unterhalb 119°C, b) bei 119°C und c) Methylprotonensignale nach raschem Abkühlen der Probe auf 40°C.

Im Verlauf der Temperatureinwirkung verfärbte sich die Lösung braunrot und es bildete sich ein kristalliner Niederschlag von N,N'-Dimethylbenzamidiniumhydrochlorid (1a). Ein möglicher radikalischer Verlauf der Zersetzungreaktion ist im folgenden Schema angegeben. Die primär entstehenden

(47)



49 1d



1

Chlorradikale könnten unter Bildung von HCl aus den Methylgruppen Wasserstoffatome abspalten, die Chlorwasserstoffsäure dann in einer Art Synproportionierungsreaktion mit N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin (49) zu elementarem Chlor und unsubstituiertem Amidin 1 weiterreagieren. Aus Verbindung 1 entsteht schließlich in Gegenwart von überschüssiger HCl das nachgewiesene Salz 1a.

Offensichtlich ist anfangs auch noch eine Rekombination des resonanzstabilisierten Benzamidinradikals 1c mit dem Chloratom möglich, denn durch rasches Abkühlen nach Erreichen der Koaleszenz wird das N-Chloramidin 49 zurückgebildet (s. Abb. 18). Wegen der Reversibilität des beobachteten temperaturabhängigen Prozesses ist jedoch eine andere Interpretation für das Zusammenrücken und Koaleszieren der Methylprotonensignale wahrscheinlicher: Eine bei 119°C in Diphenylether

gegenüber der ^{1}H-NMR-Zeitskala schnell verlaufende 1.3-Wanderung des Chloratoms zwischen den Amidinstickstoffen.

Im Hinblick auf einen Vergleich bezüglich der 1.3-Verschiebungsmöglich zwischen Halogen und Pseudohalogen wurde aus Bromcyan und dem Lithiumsalz von 1 das N-Cyan-N,N'--dimethylbenzamidin (51) dargestellt und untersucht. Die spektroskopischen Messungen erbrachten für Verbindung 51 keine Anzeichen für eine schnelle 1.3-Wanderung des sp--hybridisierten Kohlenstoffatoms. Im Gegensatz zum Chlor blieb die Cyangruppe ohne Zersetzungserscheinungen auch bei hohen Temperaturen fest am Amidinstickstoff gebunden. Wesentlich für die größere Stabilität des N-Cyanamidins 51 dürfte die beim Übergang von der NCl- zur NC-Bindung zu erwartende Erhöhung der Bindungsenergie sein.

Am Beispiel der N-Chlor- und N-Cyan-N,N'-dimethylbenzamidine (49 und 51) wurde auch die Gelegenheit wahrgenommen, den Einfluß elektronenziehender Substituenten am Amidstickstoff auf die diskutierte Rotationsbarriere um die CN--Einfachbindung zu untersuchen. In 49 sollte ein negativer induktiver Effekt des Heteroatoms und die ($d_\pi \rightarrow p_\pi$)-Überlappung, in 51 ein negativer mesomerer Effekt seitens der Nitrilgruppe den partiellen Doppelbindungscharakter der CN-Einfachbindung senken. Diese Vermutung bestätigte sich, denn bei beiden Substanzen erfolgte bis -90°C keine Verdoppelung des Resonanzsignals für die Methylgruppe am Aminstickstoff, es war lediglich eine Signalverbreiterung zu beobachten. Eine weitergehende Untersuchung in einem geeigneten

Lösungsmittelgemisch (Tetrahydrofuran, Aceton, Toluol im Verhältnis 1:1:2) ergab für das N-Chloramidin 49 die Aufspaltung des Methylprotonensignals erst bei ca. -140°C.

6. N,N'-Dimethylbenzamidinderivate des Phosphors, Arsens und Antimons

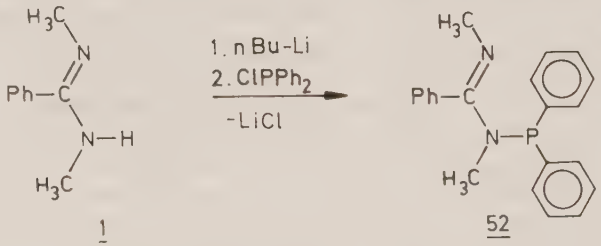
Im Gegensatz zu den kovalenten Amidin-Elementverbindungen der Kohlenstoff-Homologen Silicium, Germanium, Zinn und Blei (s. Abschnitt 5.1.) sowie des Bors und seiner Homologen Aluminium, Gallium und Indium (s. Seite 106) fanden Amidinderivate organosubstituierter Elemente der 5. Hauptgruppe bislang nur vereinzelt Beachtung. Außer den bereits erwähnten Untersuchungen von Scherer und Hornig [43] an einem Arsenderivat (Verb. 44e, s. S. 63, Abschnitt 5.1.1.) ist hier eine Kurzmitteilung [11] zu nennen, in der erstmals ein Syntheseweg zu Amidinophosphoniumsalzen beschrieben und - aufgrund von ^{1}H-Kernresonanzmessungen - über die 1.3(N→N)-Verschiebungsmöglichkeit des Phosphors berichtet wird. Zunächst sollen in Anknüpfung an die Arbeit von Scherer die Eigenschaften eines Amidinophosphins untersucht werden. Nach der Überprüfung der 1.3(N→N)-Wanderungsmöglichkeit des ungeladenen Phosphors, sollte - in Anlehnung an die Sulfoniumsynthese - die Umsetzung von Triphenyl-phosphin, -arsin und -stibin mit N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin (49) folgen. Außer der potentiellen 1.3(N→N)-Verschiebung des Heteroatoms, erschien dabei der Strukturvergleich zwischen den erhofften "Onium"-Salzen, bzw. den - nach einheitlichem Prinzip dargestellten - metallorganischen Reaktionsprodukten interessant.

Unter präparativem Aspekt stellen die geplanten Umsetzungen mit Chlor-amidin 49 praktisch eine Weiterführung der Arbeiten von Sisler [53)54)55)] dar, in denen die Reaktion von Chlor-amin mit Phosphinen, Arsinen und Stibinen untersucht wurde. Im Fall von Triphenyl-phosphin- und -arsin gelangt man hier zu den Amino-phosphonium- bzw.-arsoniumsalzen. Auf die analoge Reaktion mit Triphenylstibin soll später eingegangen werden.

6.1. Eigenschaften des N-diphenylphosphinsubstituierten N,N'-Dimethylbenzamidins

Die Synthese des Amidinophosphins 52 erfolgte nach Gl. (48) ausgehend vom Amidin 1 und Chlordiphenylphosphin. Verbindung 52 ordnete sich als weiteres Beispiel aus der 3. Periode in die Reihe der vorangegangenen Untersuchungen am Silylderivat 45 (Abschnitt 5.1.2.) und den Sulfenylamidinen (Abschnitt 5.2.1.) ein.

(48)



Im Gegensatz zum Beispiel aus der 4. Hauptgruppe sind in dem Phosphinderivat 52 - entsprechend wie bei den S-substituierten Amidinen - die N-Methylgruppen magnetisch unterschiedlich: Im Protonenresonanzspektrum erhält man für sie ein Singulett und ein Dublett ($^3J_{P,H}$: 1,0 Hz), im ^{13}C-NMR-Spektrum

zwei Dubletts ($^2J_{P,C}$ = 8,6 Hz), $^4J_{P,C}$ = 2,5 Hz). Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 52 erweist sich über einen Bereich von -80°C bis +120°C (bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung ein) als temperaturunabhängig: Damit sind weder Anzeichen für eine schnelle 1.3-Verschiebung des Diphenylphosphinrestes in 1 gegeben, noch kann eine Rotationshinderung um die CN-, bzw. um die PN-Einfachbindung beobachtet werden. Auch hier ist ein Unterschied zum Trimethylsilylamidin 45 festzustellen, für das bereits bei -70°C Rotationsisomere nachweisbar sind (s. S.66). Zur Erklärung des in der Phosphinverbindung 52 - relativ zu 45 - geringeren Doppelbindungscharakter der CN-Einfachbindung dürfte die Elektronegativitätsdifferenz zwischen (trimethylsubst.) Silicium und (diphenylsubst.) Phosphor eine Rolle spielen (geringere elektronische Stabilisierung des Imminiumstickstoffs in den Rotameren). Die ebenfalls zu berücksichtigende Verstärkung der PN-Bindung infolge von ($p_\pi - d_\pi$)-Wechselwirkung kann vermutlich nicht allzu hoch sein, da eine Barriere um diese Einfachbindung bis -80°C ebenfalls nicht zu erkennen ist. Im Einklang mit unseren Meßergebnissen wird in den Aminophosphinen $(CH_3)_2N\ P\ (C_6H_5)_2$ und $(C_2H_5)_2N\ P(C_6H_5)_2$ auch (bis -130 bzw. -120°C) ^{1}H-NMR-spektroskopisch keine Rotationsschwelle um die PN-Bindung beobachtet [56]. Andererseits ist es auch nicht völlig auszuschließen, daß infolge eines großen Populationsunterschiedes jeweils nur ein einziges Rotamer vorliegt.

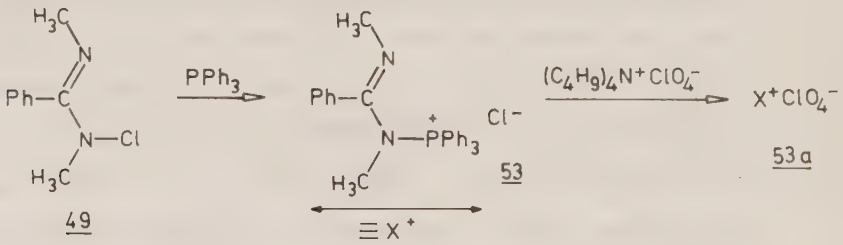
Um die Elektrophilie des Heteroatoms zu erhöhen, wurde versucht, durch Protonierung oder Alkyklierung des Phosphins 52

zum Amidino-phosphoniumsalz zu gelangen. Jedoch konnte in keinem Fall ein definiertes Produkt erhalten werden. Begleitet von Zersetzungsprodukten isolierten wir Substanzgemische, deren Bildung vermutlich auf die nucleophile Konkurrenz zwischen dem Phosphinsubstituenten einerseits und der Amidingruppierung andererseits zurückzuführen ist. Zur Darstellung eines Phosphoniumsalzes wurde daraufhin der direkte Weg ausgehend von N-Chloramidin 49 und Triphenylphosphin gewählt.

6.2.1. Umsetzungen von N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin mit Triphenylphosphin und Triphenylphosphit

Die exotherme Reaktion des N-Chlor-amidin 49 mit Triphenylphophin liefert unter geeigneten Bedingungen (s. Prakt. Teil) das gewünschte Triphenylphosphoniumsalz 53 in sehr guten Ausbeuten.

(49)

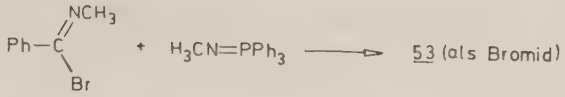


Das recht luft- und feuchtigkeitsempfindliche Chlorid läßt sich mit Hilfe von Tetrabutylammonium-perchlorat (zwecks Festkörper IR) in das stabilere Salz 53a überführen. Die in Gleichung (49) für das Reaktionsprodukt 53 angegebene Struktur wurde mit verschiedenen spektroskopischen Methoden (IR, ^{1}H-NMR,

^{13}C-NMR und ^{31}P-NMR) abgesichert (s. Abschnitt 6.2.2.).

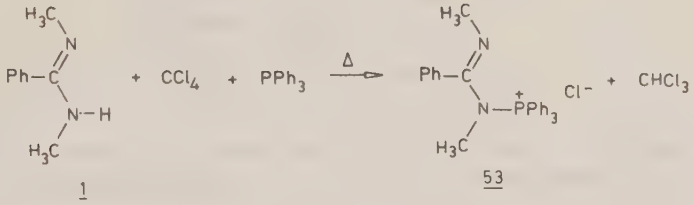
Von Philipsborn [11] stellte - ausgehend von N-Methylbenzimidbromid und N-Methylimino-triphenylphosphoran- das Amidinophosphoniumsalz 53 als Bromid dar (Gl. 50). Wie wir zeigen konnten, ist 53 auch - analog der Appel'schen Methode [57]

(50)



zur Gewinnung von Aminophosphoniumsalzen - aus Benzamidin 1, Tetrachlorkohlenstoff und Triphenylphosphin zugänglich.

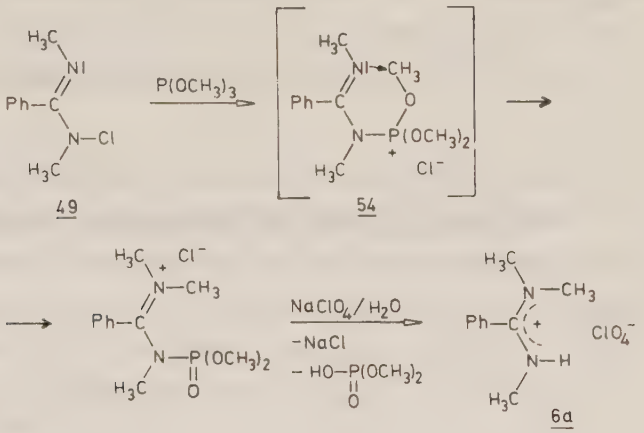
(51)



Nach der erfolgreichen Synthese des Amidino-phosphoniumsalzes, versuchten wir auf dem gleichen Weg zum entsprechenden Trialkoxyphosphoniumverbindung 54 zu gelangen (s. Gl. 52). Die Umsetzung des N-Chloramidins 49 mit Trimethylphosphit führte jedoch lediglich zu einer Methylierung des Iminstickstoffs. Aus dem öligen Ansatzrückstand ließ sich einerseits als definierte Verbindung das N,N,N'-Trimethylbenzamidin (6) abdestillieren, andererseits kristallisierte nach Zusatz einer wäßrigen Natriumperchloratlösung aus dem Rohprodukt-Gemisch das Perchlorat von 6 augenblicklich aus. Postuliert man die

primäre Bildung des Trialkoxyphophoniumsalzes 54, so scheint die Abspaltung einer Methylgruppe nach Art der bekannten Arbusov-Reaktion wahrscheinlich [58]; als Nucleophil fungiert in diesem Fall der räumlich nahe Iminstickstoff. Gleichung 52 gibt den vermutlichen Reaktionsverlauf wieder.

(52)



49 54 6a

Da die Methylierung des Amidins eindeutig nachgewiesen, d.h. eine 1.3-Verschiebung des N-Substituenten ausgeschlossen werden konnte, sollte von weitergehenden Untersuchungen abgesehen werden.

6.2.2. 1.3 - Tautomerie der Triphenylphosphoniumgruppe; Diskussion der spektralen Daten

Über die Temperaturabhängigkeit des ^{1}H-NMR-Spektrums von 53 hat - wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt - bereits von Philipsborn [11] berichtet. Nach eigenen Messungen in Methylenchlorid erhält man bei +40°C für die N-Methylprotonen

1 Dublett, das beim Abkühlen zusammenbricht und unterhalb von 0°C in ein Singulett und ein Dublett aufspaltet. Wesentlich erscheint uns die Art des Koaleszenzphänomens, da sie von Philipsborns Interpretation des Dubletts bei +40°C als ^{31}P-H-Kopplung mit den beiden N-Methylgruppen ($^{3}J_{P-H}$= 5,5 Hz bei +40°C) unterstützt.

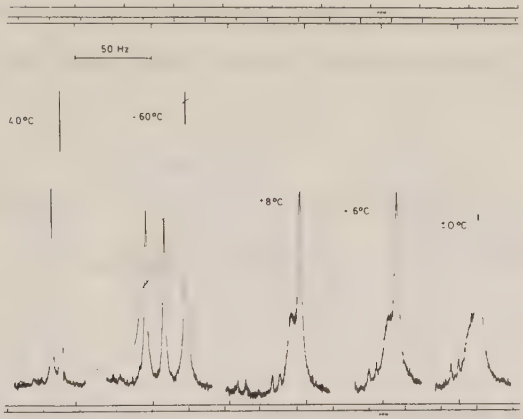


Abb. 19a : Methylprotonenabsorption von 53 bei verschiedenen Temperaturen (in CH_2Cl_2 vermessen) .

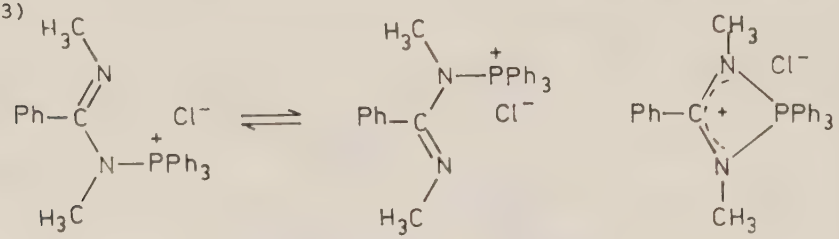
Verb.	$\Delta\delta(CH_3)$ (Temp. °C)	T °K	$\Delta G^{\neq}_{Tc}$(Kcal/Mol)	Lösungsmittel
53	20 ± 0,5 (- 60)	273 ± 2	13,9 ± 0,15	CH_2Cl_2

Abb. 19b: Freie Aktivierungsenthalpie, Koaleszenztemperatur und $\Delta\delta$-Wert für die 1.3-Wanderung der Triphenylphosphoniumgruppe in 53.

So wären beispielsweise im Fall einer gehinderten Rotation um die CN-Einfachbindung (s. Abschnitt 2.3.) bei tiefen Temperaturen drei Methylsignale ebenfalls plausibel, jedoch dürfte

dann beim Erwärmen nur das "Dublett" koaleszieren. Zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen spricht die Tatsache für eine 1.3(N→N)-Wanderung des Triphenylphosphoniumsubstituenten im N,N'-Dimethylbenzamidin, daß die Kopplungkonstante $^3J_{P-H}$ bei hohen Temperaturen das Mittel aus den bei -60°C gefundenen Werten (11 und ca. 0 Hz) darstellt. Eine zyklische Struktur 53' mit 5-bindigem Phosphor, die von Philipsborn als möglicherweise stabile Zwischenstufe diskutiert,

(53)



53 53'

konnten wir auch mittels zusätzlicher ^{31}P-Kernresonanz nicht nachweisen. Das in Abbildung 20 wiedergegebene Spektrum zeigt für Verbindung 53 ein einziges Signal bei δ = -39,1 ppm. Die chemische Verschiebung des Phophors in 53 korreliert damit in Vorzeichen und Größenordnung mit dem im Tetraphenylphosphoniumjodid gemessenen Wert (δ = -23,5 ppm) [59]. (Für die chemische Verschiebung des Phophors im Triphenylphosphin wurde von Herrn Dr. Kämpchen+ ein Wert von δ = +5,6 ppm (Lit. [59]: +5,6 ± 0,2 ppm) gefunden.) Für die alternative Struktur 53' -mit pentavalentem Heteroatom- wäre dagegen eine deutliche Abschirmung des Phosphors, d.h. ein zu H_3PO_4 diamagnetisches Resonanzsignal zu erwarten.

+ Für die Aufnahme der ^{31}P-NMR-Spektren möchte ich Herrn Dr. Kämpchen an dieser Stelle herzlichst danken.

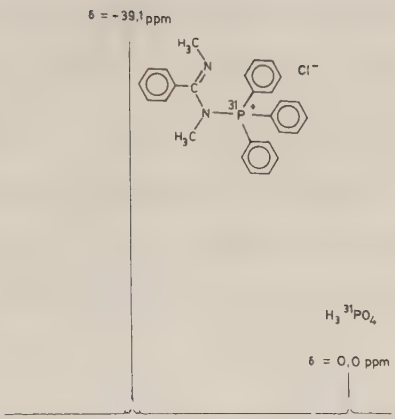


Abb. 20 : ^{31}P-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 53

Die Wanderung von δ_P nach höheren Feldstärken beim Übergang von der 3- zur 5- und 6-bindigen Stufe wird sowohl in organischen als auch anorganischen Phosphorverbindungen beobachtet. Als eindruckvolles Beispiel ist hier die Abstufung der δ-Werte bei Phosphorhalogeniden anzuführen [59]:

Verbindung:	PF_3	PF_5	PF_6^-	PCl_3	PCl_5	PCl_6^-
δ(ppm)	-97	+35	+118	-220	+80	+305

Zur Charakterisierung der Struktur von 53 liefert die ^{13}C-Kernresonanz ebenfalls wertvolle Informationen. In Übereinstimmung mit der fluktuierenden Struktur sind die Methylkohlenstoffe der Amidinophosphoniumverbindung 53 im ^{13}C-NMR-

-Spektrum bei +40°C magnetisch äquivalent (verbreitertes Singulett bei δ = 34,8 ppm). Beim Vergleich von Literaturdaten stellt man für die ^{13}C-Verschiebungen des Phosphoniumsubstituenten eine gute Korrelation mit den entsprechenden δ-Werten anderer Triphenylphosphoniumsalze fest. In Abbildung 21 sind zum Vergleich die Resonanzlagen der aromatischen C-Atome im Methyl-triphenylphosphoniumjodid (55) [60], Triphenylphosphinoxid (56) [60] und in unserer Amidino-Phosphoniumverbindung 53 angegeben:

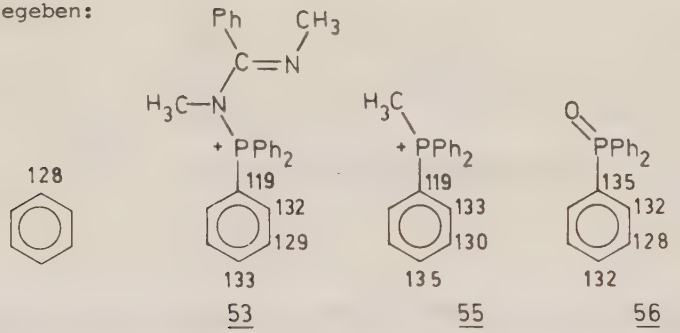


Abb. 21 : Gegenüberstellung von ^{13}C-NMR-Verschiebungen des Phosphoniumsalzes 53 und der Vergleichsverb. 55 und 56 ($CDCl_3$).

Der substituierte Phenylkohlenstoff erfährt in den Kationen 53 und 55 -relativ zum Triphenylphosphinoxid- eine deutliche diamagnetische Verschiebung ($\Delta\delta$= 16 ppm). Während man die gegenüber Verb. 55 beobachtete Entschirmung dieses C-Atoms in 56 noch allein auf einen (induktiven) Effekt des Oxidsauerstoffs zurückführen könnte [60], dürfte der analoge Vergleich mit dem Amidino-Phosphoniumsalz 53 die Bedeutung einer (p_π - d_π)--Bindung im Phosphinoxid widerspiegeln: Die Verschiebungsdifferenz von 16 ppm läßt sich in diesem Fall wohl kaum nur mit einem induktiven Effekt des Sauerstoffs (über zwei Bindungen!)

erklären.

Die p-ständigen C-Atome werden bei den drei gewählten Modellverbindungen (Abb. 21) - verglichen mit dem δ_C - Wert in Benzol - um einen Betrag von 4-7 ppm tieffeldverschoben, was infolge eines -M-Effektes des Substituenten plausibel erscheint. Die für 53 anzutreffende Mittelstellung von $\delta_{C_{para}}$ = 133 ppm läßt sich mit einer zusätzlichen (p → d)π--Wechselwirkung des "freien" Elektronenpaares am Amidstickstoff zum positiven Phosphor vereinbaren, d.h. - ähnlich wie beim Phosphinoxid 55 - ist eine Resonanzstabilisierung der positiven Ladung am Phosphor durch Einbeziehung von n-Elektronen des Stickstoffs (bzw. Sauerstoffs) möglich.

Bezüglich der direkten ^{13}C- ^{31}P -Kopplung findet man in 53 ($^1J_{C-P}$ = 104,9 Hz) fast denselben Wert wie im Oxid 56 ($^1J_{C-P}$ = 104,4 Hz). Demgegenüber wird im Phosphoniumsalz 55 eine Kopplungskonstante von $^1J_{C-P}$ = 88,6 Hz [60] beobachtet, also eine Erhöhung von $^1J_{C-P}$ um fast 20% beim Ersatz der Methylgruppe durch den Oxidsauerstoff bzw. den Amidinstickstoff. Hier dürfte als Erklärung im wesentlichen der induktive O (N)-Substituenteneffekt in Betracht kommen [60].

Im (Festkörper-)IR-Spektrum (s. Abb. 22) des Phosphoniumsalzes ist - wie beim Sulfoniumsalz - die relativ frequenzhohe Lage der asymmetrischen CN_2-Vibration charakteristisch, (ν_{CN_2} = 1665 cm^{-1}), die einen erniedrigten Resonanzausgleich innerhalb der Amidingruppierung widerspiegelt.

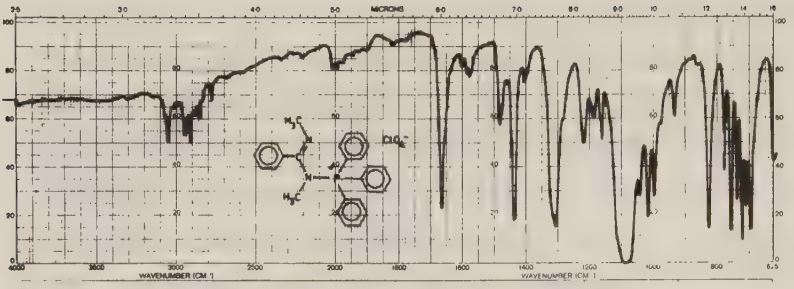
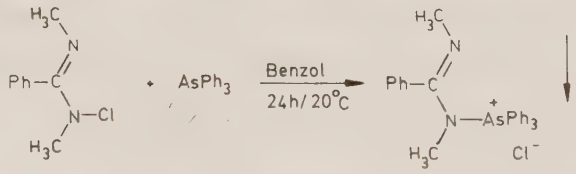


Abb. 22 : IR-Spektrum (KBr) des (N,N'-Dimethyl)benzamidino--triphenylphosphonium-perchlorats (53a)

6.3.(N,N'- Dimethyl)benzamidino-triphenylarsonium-chlorid

Ausgehend von N-Chloramidin 49 und Triphenylarsin gelang es uns erstmals, das zu Phosphoniumverbindung 53 analoge Arsoniumchlorid 57 darzustellen (Gl. 54). Die Reaktion kann in gewisser Hinsicht mit der von Dahlmann und Austenat [61] beschriebenen Umsetzung von Triphenylarsin und t-Butylhypochlorit verglichen werden, bei der das Arsoran 58a entstehen soll (Gl.55). Aufgrund der Schwerlöslichkeit von 58a in Benzol

(54)



49 57

(55)

58a: M = As
58b: M = Sb

wurde für die Arsenverbindung ein - im Vergleich zum Stiboran 58b - stärkerer Salzcharakter vermutet. Dies entspräche dem in der Reihe Phosphor, Arsen, Antimon wachsenden Trend des Heteroatoms, höhere Bindigkeiten einzugehen. So liegt beispielsweise das Dichlortriphenylstiboran in Acetonitril völlig undissoziiert vor, während das Dichlortriphenylarsoran im gleichen Lösungsmittel noch schwachen Elektrolytcharakter besitzt [62]. Ein Strukturvergleich, der sich auf spektroskopische Methoden stützt, wurde in der zitierten Veröffentlichung nicht geliefert.

Im Fall des Amidino-arsenderivates 57 konnten wir mittels ^{1}H- und ^{13}C-Kernresonanz die in Gl.(54) postulierte ionogene Struktur absichern, wobei uns die Phosphoniumverbindung 53 wertvolles Vergleichsmaterial lieferte. Zunächst zeigen die ^{1}H-NMR-Spektren von Verbindung 57 und 53 auffällige Analogien: Einerseits sind auch im homologen Arsenderivat 57 die Methylprotonen bei $+40^{\circ}C$ magnetisch äquivalent (s. Abb. 23), andererseits beobachtet man für die Phenylprotonen (N-Substituent und Benzamidinaromat) von 53 und 57 fast identische Resonanzlagen (s. Tab.6).

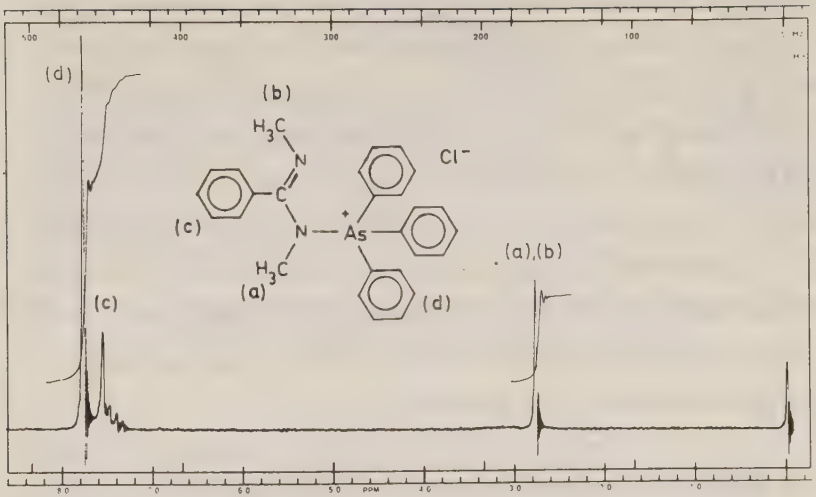


Abb. 23 : ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 57

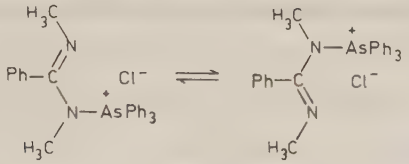
Tab. 6 : Vergleich der ^{1}H-NMR-Verschiebungen ($CDCl_3$) von Phosphonium- und Arsoniumverbindung 53 und 57, δ(TMS=0,00 ppm)

	N - CH_3	$\overset{+}{x}$ - C_6H_5	C - C_6H_5
53 (x = p)	2,73 (d) (6 H)	7,72 (cm) (10 H)	7,55 (s) (5 H)
57 (x = As)	2,77 (s) (6 H)	7,77 (s) (10 H)	7,56 (s) (5 H)

Im Gegensatz zum Phosphoniumsalz 53 erfolgt bei 57 bis - 95°C in Methylenchlorid keine Aufspaltung des Methylprotonen-singuletts, jedoch ist eine deutliche Signalverbreiterung zu beobachten, die sich mit einer bei tiefen Temperaturen eintretenden Verlangsamung des Ligandenaustausches nach Gl.(56)

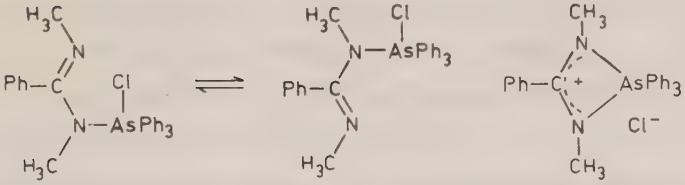
vereinbaren läßt. Da auch eine starke Verdünnung der Probenlösung nicht zu einer Aufspaltung der N-CH_3-Signale führte, ist ein intramolekularer Verlauf der 1.3(N→N)--Wanderung des Triphenylarsoniumrestes in 57 anzunehmen.

(56)



57

(57)



59 60

Mit den zur tetravalenten Arsenverbindung alternativen Arsoranstrukturen 59 und 60 kann prinzipiell ebenfalls eine magnetische Äquivalenz der Methylprotonen erklärt werden (Gl. 57). Eine nützliche Unterscheidungsmöglichkeit zwischen dem positiven vierbindigen und dem ungeladenen fünfbindigen organosubstituierten Arsen sollte indirekt über die ^{13}C--Verschiebung des unmittelbar am As-Atom gebundenen Kohlenstoff C-1' bestehen: So ist für $\delta_{C-1'}$ in 59 und 60 ein vergleichbarer Wert wie im Dichlortriphenylarsoran (61) zu erwarten, während das Arsoniumsalz 57 auch in der chemischen Verschiebung von C-1' eher der Phosphoniumverbindung 53 entsprechen dürfte. Tatsächlich zeigt das Reaktionsprodukt der

Umsetzung von Triphenylarsin mit N-Chloramidin 49 gegenüber dem Dichlortriphenylarsoran 61 eine signifikante Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ von 19 ppm, wogegen relativ zum Triphenylphosphoniumchlorid 53 ein deutlich geringerer Unterschied im $\Delta\delta$ Wert anzutreffen ist ($\Delta\delta$ = 5 ppm, s.Abb.24)

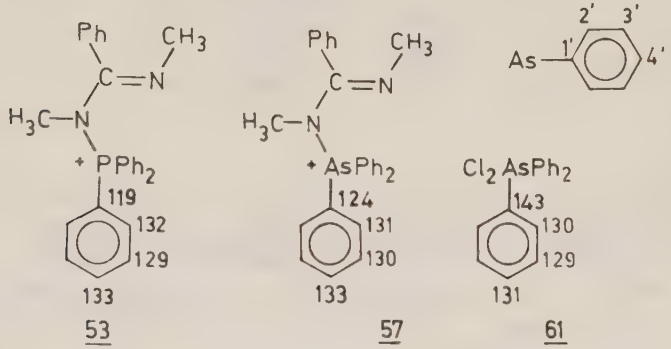


Abb. 24: Chemische Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffe C-1' bis C-4' im Arsoniumsalz 57 im Vergleich zu $\delta_{C-1'} - \delta_{C-4'}$ der analogen Phosphoniumverbindung 53 und des Dichlortriphenylarsorans 61 (in $CDCl_3$ vermessen)

Dieses Ergebnis - gemeinsam mit der Tieffeldverschiebung des p-ständigen C-Atoms (C-4') - spricht zweifellos für das "Onium" - Salz 57.

Vergleicht man abschließend die Reihe der (C-1')-Verschiebungen in den dargestellten Sulfonium-, Phosphonium- und Arsonium-Salzen, so scheint für diese Klasse von Verbindungen

Verbindung:	50 (R_3S^+)	53 (P^+)	57 (As^+)
δ_{C-1} (ppm)	124	119	124

ein partieller Doppelbindungscharakter der (C-1')-X ($X=\overset{+}{S}R_2$, $\overset{+}{As}R_3$, $\overset{+}{P}R_3$) - Bindung den $\delta_{C-1'}$-Wert entscheidend zu beeinflussen. Ähnlich wie in Thioharnstoff - und Thiuroniumsystemen [63] dürfte hier die "Stärke"+ der partiellen C - X--Doppelbindung mit der chemischen Verschiebung von C-1' korrelieren - wobei zur Deutung der $\Delta\delta_{C-1'}$-Differenzen innerhalb der drei Oniumsalze (induktive) Substituenteneffekte gleichfalls zu berücksichtigen sind (s. dazu $\delta_{C-1'}$ in 50 und 53).

Die oben bereits erwähnte Temperaturabhängigkeit des Protonenresonanzspektrums von Verbindung 57 läßt sich noch deutlicher ^{13}C-NMR-spektroskopisch zeigen. Da die chemische Verschiebungsdifferenz eines Kohlenstoffs in unterschiedlichen Umgebungen allgemein größer ist als für die korrespondierenden Protonen, was praktisch höhere Koaleszenztemperaturen zur Konsequenz hat [64], hofften wir bei tiefen Temperaturen keine zeitlichen Mittelwerte spektraler Parameter mehr zu beobachten: Wie Abbildung 25 jedoch demonstriert, ist auch bei -90°C in Methylenchlorid noch keine Aufspaltung der Methylkohlenstoffe erfolgt, jedoch ist diese Resonanz deutlich unscharf geworden. Demgegenüber erhält man für die Phosphoniumverbindung 53 bereits bei -40°C (in CD_2Cl_2) getrennte ^{13}C-Signale für die N-Methylkohlenstoffe ($\Delta\delta$ = 1,4 ppm).

+Anschauliche Interpretation von: $P_{ij}S_{ij}$ (P_{ij} = Bindungsordnungsterm, S_{ij} = Überlappungsintegral) [63].

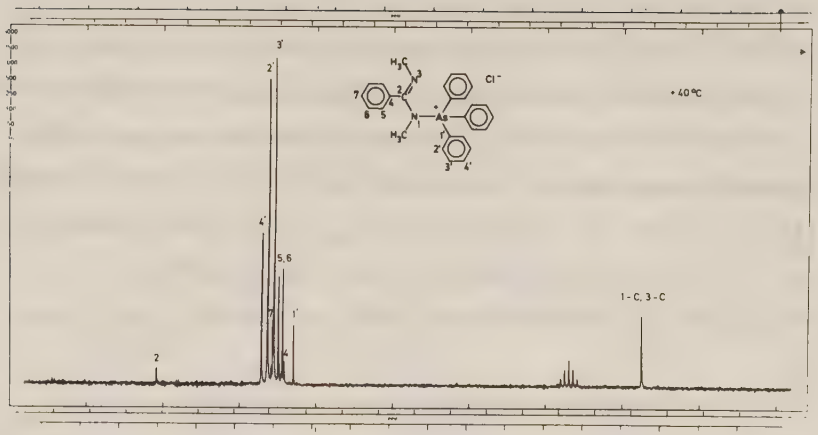


Abb. 25a : ^{13}C-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von 57 bei +40°C

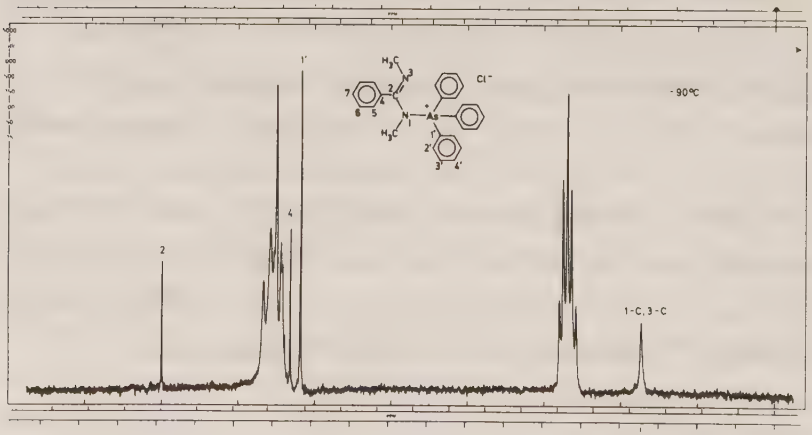
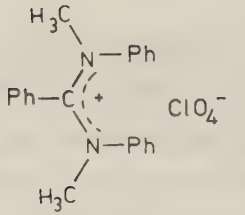


Abb. 25b : ^{13}C-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von 57 bei -90°C

Nimmt man für die Arsoniumverbindung 57 im Bereich des langsamen Austausches eine ähnliche Verschiebungsdifferenz der Methylkohlenstoffe wie im Phosphoniumsalz an, so muß die Aktivierungsenergie der entarteten 1.3-Umlagerung im Fall des Triphenylarsoniumrestes nach Abschätzung an Hand der Eyring-Gleichung klar unter 10 Kcal/Mol liegen. Als Erklärung für die Verringerung von $\Delta G^{\ddagger}$ beim Übergang vom Phosphonium - ($\Delta G_C^{\ddagger}$ = 13,9 Kcal/Mol) zum Arsonium - Substituenten kommt u.a. auch der wachsende Atomradius des Heteroatoms in Frage, d.h. die Ausbildung eines 5-bindigen Übergangszustandes sollte in der Arsenverbindung 57 gegenüber 53 sterisch erleichtert sein.

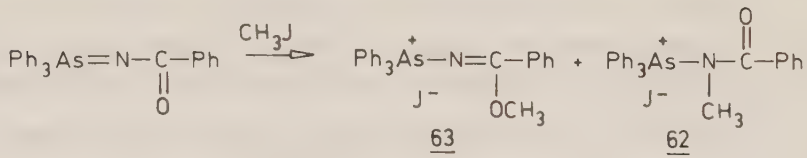
Daß eine pentakoordinierte Struktur 60 nicht den energetischen Grundzustand von 57 beschreibt, ließ sich auch IR-spektroskopisch zeigen: Im festen Zustand (als Nujol-Verreibung) wie gelösten Zustand beobachtet man eine den Sulfonium- und Phosphoniumsalzen vergleichbare frequenzhohe Lage der asymmetrischen CN_2- Vibration, wogegen für die 5-bindige Struktur 60 infolge eines weitestgehenden Resonanzausgleiches innerhalb der Amidingruppierung eine deutliche Verschiebung dieser Schwingungsbande nach kleineren Wellenzahlen zu erwarten ist: Tatsächlich tritt sowohl bei tetrasubstituierten nichtzyklischen (z.B. Verb. 1e) als auch zyklischen Amidiniumsystemen (s. Abschnitt 6.4.2.) im IR - Spektrum die frequenzhöchste Gerüstvalenz in der Größenordnung von 1500 bis 1600 cm^{-1} auf.



ν_{CN_2} = 1597 cm^{-1} 65)

1e

Während über die Darstellung von Benzamidino-Arsoniumsalzen noch nicht berichtet wurde, soll die zu 57 analoge Benzamid--Arsoniumverbindung 62 im Gemisch mit dem O-alkylierten Produkt 63 bei der Methylierung von N-Benzoyl-triphenylarsinimin entstehen [66]. Isolierung und nähere strukturelle Charakterisierung von 62 (und 63) wurden in der zitierten Veröffentlichung allerdings nicht beschrieben.

(58) 

63 62

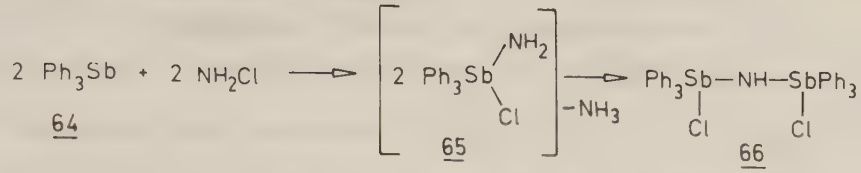
6.4 N,N'-Dimethylbenzamidinderivate des Antimons

6.4.1. Darstellung und Eigenschaften

Die noch ausstehende Umsetzung von N-Chloramidin 49 und Triphenylstibin (64) läßt sich zunächst mit der verwandten Reaktion von Chloramin und 64 vergleichen. Gemäß Gl.(59)entsteht hier über 65 als vermutlichem Zwischenstoff das Bis-(chlor-triphenyl--antimon)-amin 66 [55]. Eine der Bildung des instabilen Chlor--amin-triphenylstiborans (65) analoge Addition des N-Chlor-

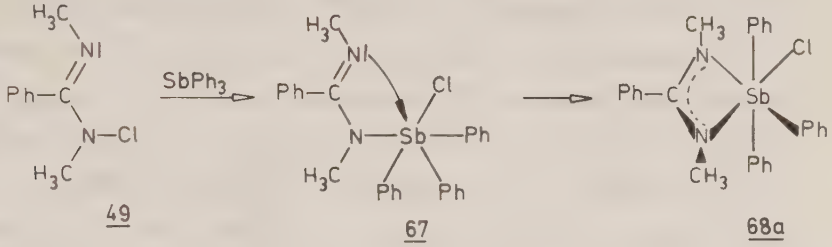
amidins 49 an Triphenylstibin kann dagegen zu einem stabilen

(59)



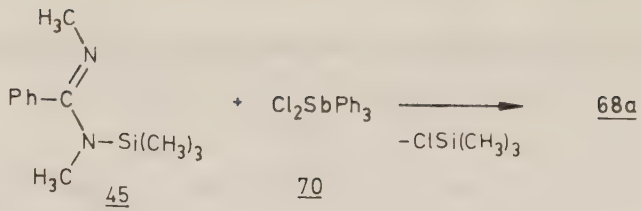
monomeren Produkt führen, da im Chlor-amidino-triphenylstiboran (67) eine intramolekulare Erhöhung der Koordinationszahl am Antimon durch die Elektronendonoreigenschaft des räumlich nahen Iminstickstoff denkbar ist. Tatsächlich lassen sich unsere experimentellen und spektroskopischen Befunde am besten mit der Struktur eines hexakoordinierten Chlor-amidino-triphenylantimonkomplexes vereinbaren. Die Amidingruppierung übernimmt hier eine zweizähnige Ligandenfunktion (s. Gl. 60a). 68a ist ebenfalls

(60a)



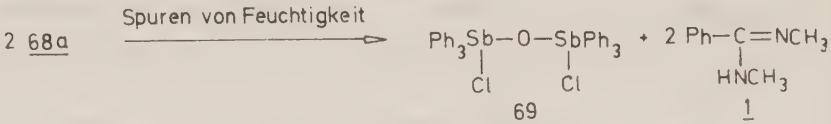
(allerdings in schlechteren Ausbeuten) über die Reaktion von Dichlortriphenylstiboran und N-Trimethylsilyl-N,N'-dimethylbenzamidin (45) zugänglich (Gl. 60b). Gegenüber dem Amidino-arsoniumchlorid 57 zeichnet sich die Antimonverbindung 68a durch merklich bessere Löslichkeit in relativ unpolaren Lösungsmitteln (wie z.B. Benzol) aus.

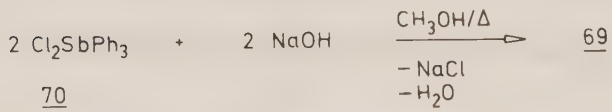
(60b)



Ferner ist die extrem schnelle Hydrolyse dieser Verbindung bemerkenswert, bei der nach Gl. (61) zunächst das Bis-(chlor--triphenyl-antimon)-oxid (69) entsteht. Die Bildung von 69 wurde durch unabhängige Darstellung dieses Oxids aus Dichlor-triphenylstiboran (70) und einer berechneten Menge Natrium-hydroxid (nach einer Vorschrift von Kolditz et al. [67]) sicher-gestellt. Beim Kontakt mit Luftfeuchtigkeit soll sich das oben genannte Bis-(chlor-triphenyl-antimon)-amin 66 ebenfalls (quantitativ) in das Oxid 69 umwandeln.

(61)

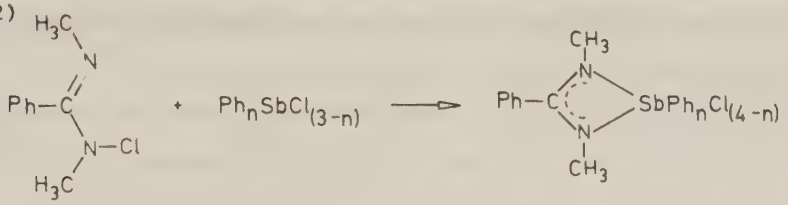




Die extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit der metallorganischen Verbindung 68a deutete auf einen relativ schwachen Stabilisierungseffekt durch die in Gl. (60a) postulierte Chelatbildung hin. Um zwecks Strukturabsicherung von 68a vergleichbare und (eventuell) leichter handzuhabende Amidino-antimonkomplexe darzustellen, setzten wir das N-Chloramidin 49 nachfolgend auch mit den Chlor-phenylstibinen 64b und 64c sowie Antimontrichlorid (64d) um (Gl. 62). Der auf diese Weise mit 64b zugängliche Dichlor-diphenyl-

-amidino-antimonkomplex 68b bildet wie 68a aus Benzol farblose hydrolyseempfindliche Kristalle, die ebenfalls in wenig polaren Lösungsmitteln etwas löslich sind. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Reaktionsprodukte 68 nimmt beim Übergang

(62)



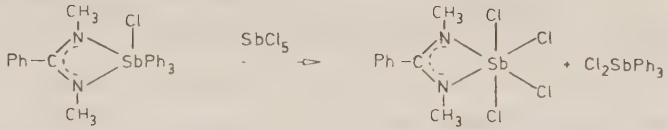
64a: n=3	68a: n=3
64b: n=2	68b: n=2
64c: n=1	68c: n=1
64d: n=0	68d: n=0

von 68b zu 68c deutlich ab: Schüttelt man beispielsweise eine in Deuterochloroform gelöste Mischung dieser metallorganischen Komplexe kurz mit Wasser, so beobachtet man im ^{1}H-NMR-Spektrum nur ein Verschwinden der Resonanzsignale von 68b. Die nach Gl. 62 mit Antimonchlorid erhaltene gelbkristalline Verbindung 68d kann bereits an der Luft aufbewahrt werden, ohne daß Zersetzung eintritt.

Der Stabilitätsunterschied zwischen dem Mono- und dem Tetra--chlor-amidino-antimonkomplex 68a und 68d zeigt sich auch bei der Reaktion von Antimonpentachlorid mit 68a: Neben Dichlortriphenylstiboran (70) entsteht hierbei 68d als der stabilere Komplex (Gl 63). Interessanterweise führt die Umsetzung des Arsoniumsalzes 57 mit $SbCl_5$ unter Bildung von Dichlor-triphenylarsoran (61) gleichfalls zu 68d (Gl. 63b). Die Bildung von Dichlordiphenyl-stiboran (70) bzw. -arsoran (61) kann durch Spektrenvergleich (^{1}H- und ^{13}C-NMR) mit den (aus elementarem

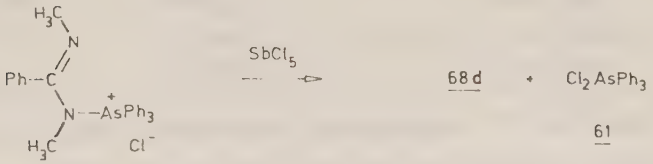
Chlor und Triphenylstibin und -arsin zugänglichen) authentischen Verbindungen belegt werden. Demgegenüber bleibt das Amidino-phosphoniumkation in 53 bei Zusatz von $SbCl_5$ unverändert erhalten (Gl. 63c); es entsteht lediglich in einer einfachen Säure-Base-Reaktion nach Lewis das $SbCl_6^-$-Anion.+

(63a)



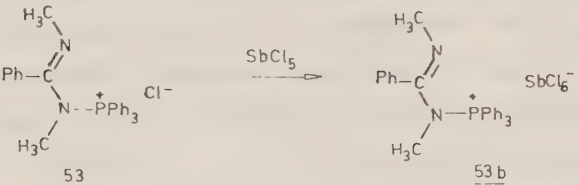
68a 68d 70

(63b)



57 68d 61

(63c)

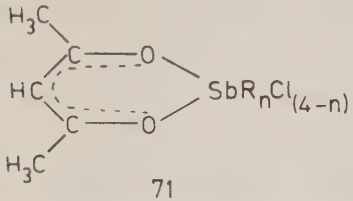


53 53b

Dieses Ergebnis läßt sich einerseits mit der höheren N-P-Bindungsstärke vereinbaren, andererseits demonstriert es die relativ zum Arsen und Antimon geringere Tendenz des Phosphors, höhere Bindigkeiten einzugehen.

+Die Bildung von 53b wurde IR- und ^{13}C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Als Erklärung für die in der Reihe 68a bis 68d zunehmende Stabilität der Verbindungen bietet sich die Verstärkung der SbN-Bindung an, die mit der steigenden Elektronenacceptoreigenschaft des Antimons beim Austausch der Phenylliganden durch Chlor begründet werden kann. Analog beobachten Meinema et al.[68] in den hexakoordinierten (Pentan-2,4-dionato)--antimonkomplexen 71 eine Verstärkung der Sb-O-Wechselwirkung bei Substitution der organischen Reste R durch Chlor. Die Beweisführung erfolgte IR-spektroskopisch.



71

In benzolischen Lösungen werden für 68a-d osmometrisch einfache Formelgewichte gefunden. Im Fall der stabilsten Verbindung 68d erhielten wir eine sehr gute Übereinstimmung des berechneten und gemessenen Wertes ($MG_{ber.}$: 410, $MG_{gef.}$: 404). Mit wachsender Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Amidino-antimonkomplexe wurden zunehmende Abweichungen festgestellt (10% bei 68c, ca. 20% bei 68b). So differierten bei 68c die in einem Zeitabstand von ca. 30 Min. bestimmten Molekulargewichte untereinander bereits um etwa 10%. Nach diesem Ergebnis waren auf Grund der experimentellen Möglichkeiten hinreichend genaue Molmassenbestimmungen bei der instabilsten Verb. 68a nicht zu erhalten. Aufgrund der zu 68b-d völlig analogen spektroskopischen Eigenschaften kann jedoch auch für

68a eine mit den drei genannten Amidino-antimonkomplexen vergleichbare monomere Struktur in Lösung angenommen werden.

6.4.2. Spektroskopische Untersuchungen

Im ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des aus der Umsetzung von N-Chloramidin 49 und Triphenylstibin erhaltenen Reaktionsproduktes 68a tritt für die N-Methylprotonen ein Singulett bei δ = 2,83 ppm auf, das wie im Fall des Arsoniumchlorids 57 bis -90°C (in Methylenchlorid) zwar eine Verbreiterung, aber keine Aufspaltung erfährt. Die magnetische Äquivalenz der Methylgruppen entspricht zwar den Erfahrungen an den Triphenyl-phosphonium- und -arsoniumsalzen, sie gibt jedoch wenig Auskunft über die Struktur des Metallamidins. Vor allem läßt das signalarme Protonenresonanzspektrum von 68a die Frage nach der Koordinationszahl am Antimon noch völlig unbeantwortet.

1. IR - Daten

Einen wesentlichen Beitrag zur Strukturaufklärung der Amidinderivate des Antimons (68a - d) leistet hier die IR--Spektroskopie. Die frequenzhöchste Gerüstvalenz dieser metallorganischen Amidine tritt sowohl in den Lösungsmittel - wie Festkörper-IR-Spektren bei ca. 1500 cm^{-1} auf. Aufgrund ihrer hohen Intensität im IR kann sie nur der asymmetrischen CN_2-Valenzbewegung zugeordnet werden (s. Tab. 7).

Tab. 7: Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der Metallamidine 68a-d.

$Ph_3ClSbAm$ (68a)		Ph_2Cl_2SbAm (68b)		$PhCl_3SbAm$ (68c)		Cl_4SbAm (68d)		
fest	Lösung	fest	Lösung	fest	Lösung	fest	Lösung	Zuordnung
1510 s	1500 s	1500 s	1500 s	1500 s +	1497 s	1480 s +	1495 s	ν_{as} CN_2
	1390 s		1395 s		1395 s		1395 s	
490 m	485 m	505 m	496 m	512 m	508 m	520 m	516 m	ν_{as} SbN_2
465 Sch 460 s 450 Sch	452 s	456 ms	450 ms	455 m	450 m	-----	-----	ν SbC
320 ms	335 Sch	340 Sch	335 Sch	335 m	342 s	355 s	360 s	ν SbCl u. ν_s SbN_2
305 m	322 ms	333 m	320 m	330 ms	315 Sch	345 s	345 s	
	315 Sch	325 Sch		300 s	305 s	335 Sch	325 Sch	
	285 m	290 Sch	290 - 265			325 Sch		
265 Sch	265 Sch	285 Sch	s (breit)					
255 s	255 s	265 s						
		250 Sch						

+ Als KBr-Preßling vermessen

Es bedeuten: s = stark, ms = mittel-stark, m = mittel, Sch = Schulter; Am = Amidin;

fest: als Nujolverreibung, Lösung: in CCl_4.

Die im Vergleich zu den Amidino-sulfonium-, phosphonium- und -arsoniumsalzen um etwa 150 cm^{-1} frequenztiefere Lage (vgl. dazu Abb. 22 auf S. 90 und Abb. 26) ist mit einem weitestgehenden Resonanzausgleich innerhalb der Amidingruppierung zu erklären, so daß für die (in Lösung) monomeren $^{+}$Verbindungen nur eine Vierringstruktur mit symmetrischen N=C=N-Bindungen in Betracht kommen kann.

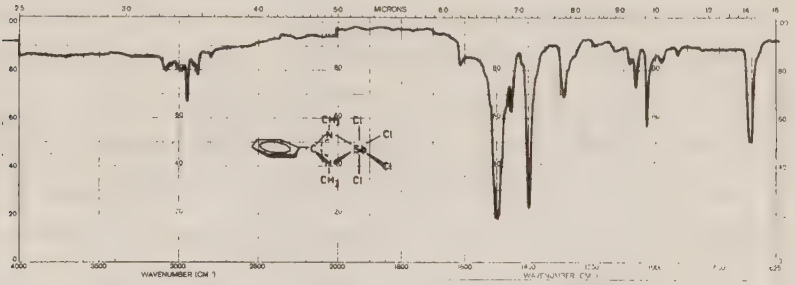
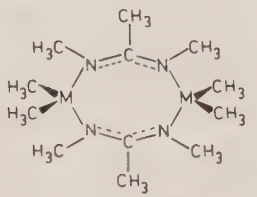


Abb. 26 : IR-Spektrum (CCl_4) von 68d

Eine analoge Frequenzverschiebung der asymmetrischen CN_2--Vibration beobachtet man beispielsweise auch in den dimeren N,N'-Dimethylacetamidinderivaten des Aluminiums, Galliums und Indiums (72) [69]:

$\nu_{as}CN_2$: 1540 - 1550 cm^{-1}

M = Al, Ga, In



72

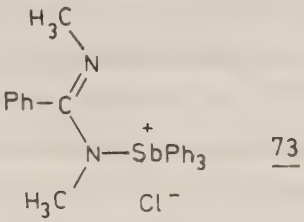
$^{+}$Da Lösungsmittel- und Festkörper-IR-Spektren von 68 - abgesehen von geringfügigen Frequenzverschiebungen - praktisch identisch sind, darf auch im Kristall eine monomere Struktur erwartet werden.

Für die vier Metallamidine 68 ist ferner eine scharfe mittelstarke Bande zwischen 485 und 520 cm^{-1} charakteristisch, die in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen der Metall-Stickstoff-Streckschwingung zugeordnet werden kann [69)70)71)72)]. Der Sb-N-Valenzcharakter dieser Schwingung gibt sich durch einen deutlichen Frequenzgang innerhalb der Reihe 68a→b→c→d nach höheren Wellenzahlen zu erkennen, was der in der gleichen Reihenfolge zu erwartenden Sb-N-Bindungsverstärkung entspricht (s. Tab. 7).
Analog dürfte die Frequenzverschiebung der Sb-Cl-Vibration (zwischen 300 und 360 cm^{-1}) mit einer Erhöhung der Elektronenakzeptoreigenschaft des Antimons zu erklären sein. Ähnlich werden z.B.die Frequenzgänge der Sb-O- und Sb-Cl-Valenzschwingungen in den hexakoordinierten Acetylacetonato - organoantimonverbindungen 71 (s.S.103) begründet. Die Banden im Bereich von 450 cm^{-1} sind typisch für Sb-C-Valenzschwingungen arylsubstituierter Antimonverbindungen [55)].

2. ^{13}C-NMR-Daten

In den ^{13}C-NMR-Spektren ($CDCl_3$) der Amidino-Antimonkomplexe 68a-c fällt die relativ zu den "Onium"salzen 53, 54 und 57 (s. S.94) bemerkenswerte Tieffeldverschiebung des direkt am Antimon gebundenen Kohlenstoffs C-1' (δ = 143 ppm) auf. Die Verschiebungsdifferenz zwischen C-1' in 68a und C-1' in dem Phosphonium- und Arsoniumsalz beträgt etwa 20 ppm und widerlegt so - in Übereinstimmung mit den IR-Spektren und

unseren bisherigen Ergebnissen (vgl. S. 94) eindeutig die Antimoniumstruktur 73.

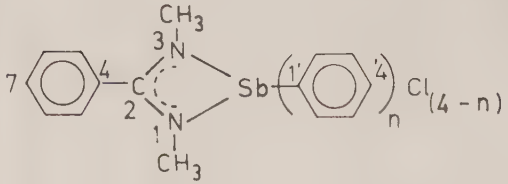


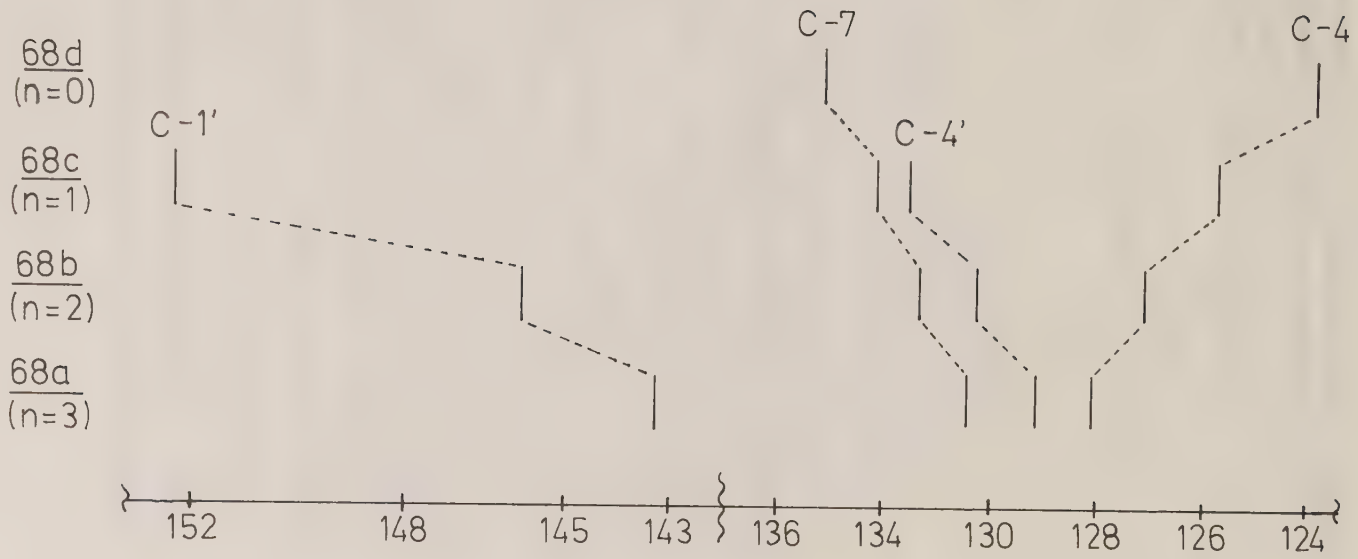
73

Der sukzessive Austausch der Phenylringe gegen Chlor bewirkt für C-1' in 68 eine erhebliche paramagnetische Verschiebung, die mit einem stärkeren negativen induktiven Effekt des Substituenten Antimon vereinbar ist (vgl. Abb.27). Die Verringerung der Elektronendichte am Antimon zieht erwartungsgemäß auch eine Tieffeldverschiebung von C-4' nach sich. Entsprechend verläuft das Korrelationsdiagramm für C-7 des Benzamidinaromaten (s. Abb. 27). Dagegen erfährt C-4 mit wachsender Elektronenakzeptorwirkung des Antimons eine deutliche Hochfeldverschiebung, die auf einer Erhöhung der positiven Partialladung am Amidinkohlenstoff C-2 hindeutet.

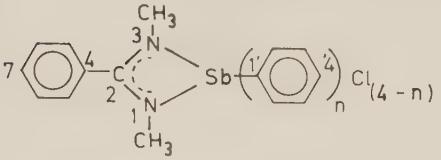
In den ^{1}H-NMR-Spektren von 68 bewirkt der Elektronenzug der Chlorsubstituenten am Antimon einen paramagnetischen Shift sowohl der N-Methyl- als auch der (deutlich separierten) o-Phenyl-protonen des Arylliganden. Als Ergänzung zu den diskutierten Effekten sollen die Tabellen 8 und 9 eine Übersicht über sämtliche ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Verschiebungen der Amidino-antimonkomplexe 68 geben. Die aus den spektralen Daten für die Stereochemie der hexakoordinierten Antimonverbindungen zu ziehenden Konsequenzen werden im folgenden behandelt.

Abb. 27: Vergleichende Korrelationsdiagramme der C-1'(C-4)- und C-4'(C-7)-Verschiebungen in 68.

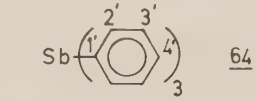




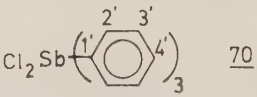
Tab. 8: ^{13}C-Verschiebungen ($CDCl_3$) in den Amidino-antimon-komplexen 68 a-d, Triphenylstibin (64), Bis-(chlor-triphenyl-antimon)oxid (69) und Dichlor-triphenylstiboran (70); (TMS = 0,00 ppm)



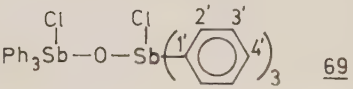
68 a: n = 3
b: n = 2
c: n = 1
d: n = 0



64



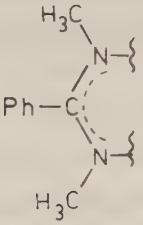
70

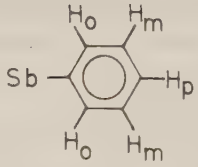


69

	68a	68b	68c	68d	64	69	70
C_2	166,1	165,8	166,7	166,2	-	-	-
C-1'	143,3	145,8	152,3	-	138,6	139,7	141,4
C-2'	134,0	133,0	130,8	-	136,4	133,9	133,4
C-3'	128,1	128,6	129,4	-	129,1	129,5	129,0
C-4'	129,1	130,2	131,5	-	128,8	131,6	130,7
C-4	128,1	127,1	125,7	123,9	-	-	-
C-5	128,8	128,9	129,2	129,8	-	-	-
C-6	127,9	128,6	128,5	128,6	-	-	-
C-7	130,4	131,3	132,2	133,1	-	-	-
$N-CH_3$	32,9	32,8	31,7 32,9	32,3	-	-	-

Tab. 9: ^{1}H-NMR-Daten ($CDCl_3$) der Metallamidine 68a-d und der Vergleichsverbindungen 64, 69 und 70; δ(TMS = 0,00 ppm).





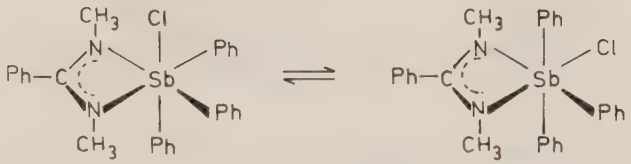
	$N-CH_3$	Ph-H	H_o	H_m/H_p
68a	2,83 (s)	7,37 (m)	7,80 (m)	7,37 (m)
68b	2,88 (s)	7,46 (m)	8,03 (m)	7,43 (m)
68c	2,96 (s)/3,17 (s)	7,56 (m)	8,10 (m)	7,51 (m)
68d	3,12 (s)	7,60 (m)	-	-
64	-	-	-	7,3 (m)
69	-	-	7,63 (m)	7,26 (m)
70	-	-	8,24 (m)	7,55 (m)

3. Stereochemie der hexakoordinierten Amidino(=Am)-Antimonkomplexe $Ph_nSbCl_{(4-n)}Am$ (n = 1 - 3)

Der bereits erwähnten magnetischen Äquivalenz der N-Methylprotonen in 68a entspricht im ^{13}C-NMR-Spektrum eine Isochronie der korrespondierenden C-Atome (s. Tab. 8 und 9). Die im Isomer I von 68a gezeigte Anordnung der Liganden erklärt zwar das Zusammenfallen der $N-CH_3$-Signale; dieser Konfiguration widerspricht jedoch eindeutig die Anzahl der ^{13}C-Resonanzen, die den Arylsubstituenten am Antimon zuzuordnen sind: In I müssen für die Phenylliganden insgesamt 8 Signale (4 für die äquatori-

alen und 4 für den axialen) erwartet werden, während tatsächlich nur 4 zu beobachten sind (s. Tab. 8). Eine Koaleszenz sowohl der N-CH_3-Resonanzen einerseits wie auch der

(64)



I 68a II

Signale im aromatischen Bereich andererseits kann kaum zufällig sein. Wesentlich wahrscheinlicher erscheint dagegen eine fluktuierende Struktur für 68a unter Platzwechsel der Sb-Liganden (s. Gl. 64). Gegen eine starre Konfiguration des oktaedrischen Komplexes spricht auch die Temperaturabhängigkeit des ^{13}C-NMR-Spektrums von 68a: Beim Abkühlen einer in $CDCl_3$ gelösten Probe auf -50°C werden die Resonanzen der Phenylliganden deutlich unschärfer. Besonders auffällig ist dabei die Verbreiterung des Signals für den quartären (C-1')--Kohlenstoff, die (C-1')-Resonanz blieb im Fall der Phosphonium- und Arsoniumsalze auch bei noch tieferen Temperaturen unverändert scharf.

Für einen Isomerisierungsprozeß in 68a (gemäß Gl. 64) sind verschiedene Mechanismen denkbar: (a) Dissoziation von Chloridionen zu einer fünffachkoordinierten Zwischenstufe, (b) völlige Dissoziation des Amidinliganden unter Trennung beider Sb-N--Bindungen, (c) vorübergehende Trennung einer Sb-N-Bindung zu einem Stiboran mit einzähnigem Amidinligand, (d) Pseudorotation

ohne einen Bruch der Antimon-Ligand-Bindung.

Die Dissoziation von Cl^- (Möglichkeit (a)) erscheint unwahrscheinlich, da ein rascher Konfigurationswechsel für 68a auch in stark unpolaren Lösungsmitteln stattfindet: So zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum von 68a in Benzol das gleiche Bild wie in Chloroform, und entsprechend tritt auch im ^1H-NMR-Spektrum weder in Benzol noch in Tetrachlorkohlenstoff eine Aufspaltung des N-Methylprotonensignals bzw. eine Resonanzverdoppelung im aromatischen Bereich auf.

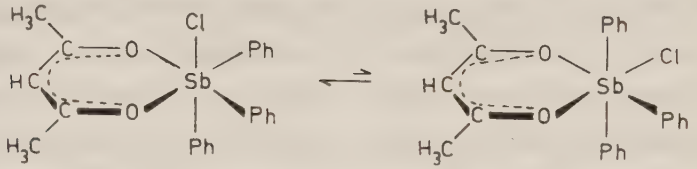
Möglichkeit (b) dürfte nach folgender Beobachtung auszuschließen sein: Unter den Bedingungen (-50°C, Chloroform), wo der Isomerisierungsprozeß in 68a gegenüber der ^{13}C-NMR-Zeitskala noch schnell verläuft, kann spektroskopisch kein Ligandenaustausch mit freiem N,N'-Dimethylbenzamidin verfolgt werden - selbst bei +40°C erhält man in einem Gemisch von 1 und 68a getrennte Resonanzen für das komplex gebundene und freie Amidin.

Eine Entscheidung zwischen den verbleibenden (wahrscheinlicheren) Mechanismen (c) und (d) (Sb-N-Bindungsbruch bzw. Pseudorotation) kann auf der Basis der verfügbaren Daten nicht getroffen werden.

Ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen geometrischen Isomeren wurde auch in anderen hexakoordinierten Antimonkomplexen beobachtet [68)73)]. Die Isomerisierung der mit 68a vergleichbaren Acetylacetonat-Verb. 71a erfolgt jedoch wesentlich langsamer; bereits unterhalb von +5°C spaltet das Singulett für die CH_3-Protonen des (Pentan-2,4-dienato)-Liganden in ein Dublett auf, das sich mit der asymmetrischen Struktur II verein-

baren läßt [68]. Einen intermolekularen Ligandenaustausch mit freiem Acetylaceton (=HAcac) schließen Meinema et al. [68] als

(65)

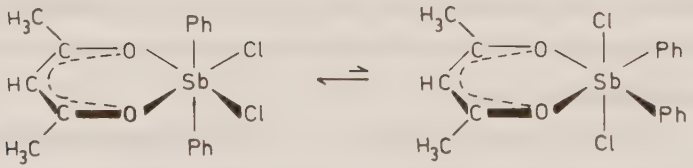


I 71a II

Erklärung für die Temperaturabhängigkeit des ^{1}H-NMR-Spektrums von 71a aus, da für die HAcac- und SbAcac-Resonanzen bei +25°C separate Signale auftreten.

Besonderes Interesse fand bislang die Stereochemie von Dichlor-diorganoantimon-β-diketonaten. Der Acetylacetonato-Komplex 71b kristallisiert z.B. in der cis-Dichlor-trans-diphenyl-Form I aus, die in Lösung im Gleichgewicht mit cis-Diphenyl--trans-dichlor-Isomer II steht. Beide Formen lassen sich bei 25°C ^{1}H-NMR-spektroskopisch nebeneinander nachweisen. Bemerkenswerter Weise findet nur im Fall des trans-Phenyl-Isomers I ein Ligandenaustausch mit freien β-Diketonaten statt [74].

(66)



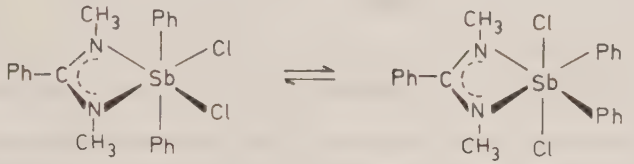
I 71b II

Unter der Annahme einer vorübergehenden Sb-O-Bindungstrennung (analog zu Möglichkeit (c), s. S. 112) bei der Isomerisierung nach Gl.(66)könnte die Position der Arylreste in den pentakoordinierten Zwischenstufen eine Erklärung für dieses unter-

schiedliche Reaktionsverhalten sein: Es ist zu erwarten, daß die aus dem trans-Dichlor-Isomer II entstehende Zwischenstufe thermodynamisch stabiler ist, da hier die am meisten kovalent gebundenen Gruppen äquatoriale Positionen einnehmen [75], so daß ausgehend von II entweder nur eine Rekombination oder eine Isomerisierung zum cis-Dichlorisomer I erfolgen kann.

Analog zu Gl. (66) darf auch für den Dichlor-diphenyl-amidino--antimonkomplex 68b ein Gleichgewicht zwischen Konfigurationsisomeren angenommen werden. Im Vergleich zum entsprechenden Acetylacetonat-Komplex 71b verläuft in 68b der Positionsaustausch der Liganden gegenüber der ^{1}H-NMR-Zeitskala entweder (bei Raumtemperatur) schnell, da wieder nur ein Resonanzsignal für die N-Methylgruppen zu beobachten ist (vgl. Tab. 8 und 9), oder das Populationsverhältnis der Isomeren I und II ist so unterschiedlich, daß spektroskopisch nur eine Form nachgewiesen werden kann.

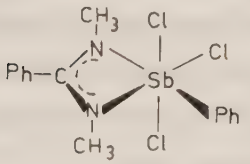
(67)



I 68b II

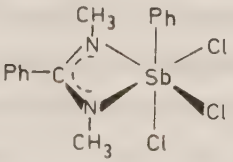
Für den Komplex 68c kommen zwei mögliche geometrische Isomere mit dem Phenylliganden in äquatorialer oder axialer Position in Betracht (I bzw. II). Unsere spektroskopischen Befunde lassen sich nur mit der asymmetrischen Struktur I vereinbaren, da sowohl im ^{13}C- als auch ^{1}H-NMR-Spektrum die

N-Methylgruppen des Amidinliganden magnetisch unterschiedlich sind (s. Tab. 8 und 9). Dieses Ergebnis korreliert mit der Stereochemie des analogen Acetylacetonato-Komplexes 71c, für den - aufgrund der Nichtäquivalenz der CH_3-Protonen - ebenfalls eine äquatoriale Position des Phenylliganden angenommen wird. In 68c erscheint die eine Methylprotonenresonanz gegenüber dem Tetrachlor-Komplex 68d noch etwas paramagnetisch verschoben (s. Tab. 9). Wahrscheinlich wird in 68c ein geringerer induktiver Substituenteneffekt durch den Anisotropiekegel des zur Amidingruppierung koplanar angeordneten Arylliganden überkompensiert. Völlig analog hierzu stellt

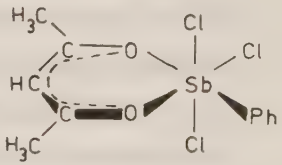


I

68c



II



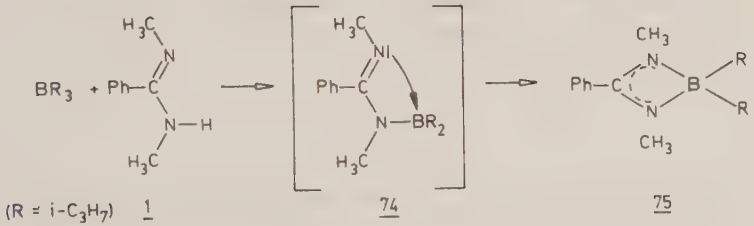
71c

Meinema [68] eine Beziehung zwischen der äquatorialen Anordnung des Phenylliganden in den hexakoordinierten Acetylacetonato-Komplexen 71 und dem paramagnetischen ^{1}H-Shift des koplanaren Pentan-2,4-dienato-Systems fest.

Setzt man rückblickend das für 68a gesammelte spektroskopische Material in Relation zu den diskutierten Eigenschaften der nach gleichem Prinzip dargestellten Phosphonium- und Arsoniumverbindungen 53 und 57, so ist zusammenfassend festzustellen: Im Gegensatz zu 53 und 57 stellt der dort als Vierring formulierte Übergangszustand einer 1.3(N→N)-Wanderung

im Antimonderivat 68a offensichtlich die stabile Form des Moleküls dar. Dieses Ergebnis korreliert mit der deutlichen Absenkung der Aktivierungsbarriere für die 1.3-Verschiebung, die wir beim Übergang vom Phosphonium- zum Arsoniumsubstituenten beobachteten. Die starke Tendenz des fünfbindigen Antimons, seine Koordinationszahl auf 6 zu erhöhen, führt zur Bildung eines oktaedrischen Chlortriphenylamidino-antimonkomplexes 68a, der durch Austausch der Arylreste gegen Chlor weiter stabilisiert wird. Die Bildung der Chelatkomplexe 68a-d kann als intramolekulare Säure-Base-Reaktion zwischen dem pentakoordinierten Antimon als Lewis-Säure und dem räumlich nahen Iminstickstoff als Lewis-Base verstanden werden. Eine hiermit vergleichbare Reaktion stellt die kürzlich beschriebene Zyklisierung des Dialkylboramidins 74 zum Vierring 75 dar, die in Gl.(68)abschließend formuliert ist [76].

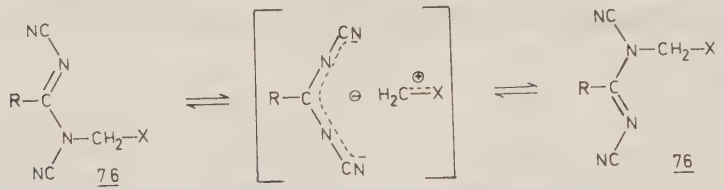
(68)



7. Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit geben zahlreiche Anregungen für weitergehende Untersuchungen. Eine Fortführungsmöglichkeit besteht beispielsweise im Studium negativ substituierter Amidine vom Typ der N,N'-Dicyanamidine. In diesem System sollte - unter der Annahme eines Ionenpaarmechanismus - eine 1.3--(N→N)-Verschiebung der in Abschnitt 2 betrachteten N-Substituenten leichter als in der Struktur B erfolgen, da sich beide Nitrilgruppen an der Stabilisierung der vom Amidinteil intermediär aufzunehmenden negativen Ladung beteiligen können (Gl. 69). Die 1.3-Wanderung der CH_2X-Substituenten ließe sich ^{13}C-NMR-spektroskopisch verfolgen. Verläuft der Austausch

(69)



schnell gegenüber der ^{13}C-NMR-Zeitskala, so erhält man für die beiden Cyankohlenstoffatome nur ein Resonazsignal. Koaleszenzbestimmungen erfordern hier relativ zu ^{1}H-NMR-Messungen allerdings einen erheblich größeren Zeitaufwand.

Die 1.3(N→N)-Wanderungsmöglichkeit des 2,4-Dinitrophenylrestes in N,N'-dialkylsubstituierten Amidinen konnte am Beispiel von 41 (s. Abschnitt 4.2.1., S. 56) gezeigt werden. Auf entsprechende Weise ist eine gegenüber der ^{1}H-NMR-Zeitskala langsam verlaufende 1.3-Umlagerung möglicherweise auch für

andere geeignete N-Substituenten nachweisbar. Hierzu möchte ich zunächst die experimentell relativ unproblematische Kondensation des N'-Ethyl-N-methylbenzamidins mit den in Abschnitt 5.2.1. (s. S. 68) genannten Sulfenylchloriden vorschlagen. Lohnenswert erscheint auch die Darstellung des N-Chlor-N'-ethyl-N-methylbenzamidins, zumal diese Verbindung zugleich den Ausgangsstoff für die Synthese eines unsymmetrisch N,N'-dialkylierten Amidino-Sulfoniumsalzes darstellt.

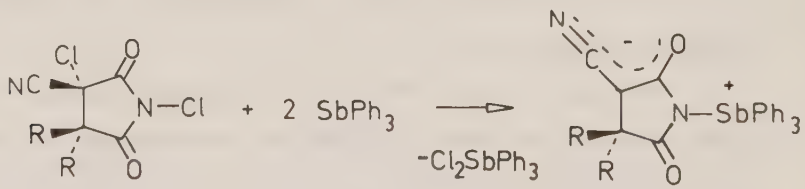
Wegweisend für die Synthese einer Vielzahl von Amidino--Antimonkomplexen ist die Umsetzung des N-Chloramidins 49 mit den Stibinen 68a-c. Variationsmöglichkeiten dieser Darstellung bestehen bezüglich des Amidins, des Halogens und des Phenylliganden. Um zu stabileren Komplexen zu gelangen, kann der Austausch von Chlor gegen Fluor mittels Silberfluorid versucht werden. Analog erhält man z.B. aus Dichlor-(pentan-2,4--dienato)-diphenyl-stiboran den entsprechenden Difluor-Komplex [77]. Auf die gleiche Weise ist auch die Einführung von Pseudohalogenen möglich [77].

In der Regel sind hexakoordinierte Antimonkomplexe bislang ausgehend von einer fünfbindigen Sb-Verbindung und einem Elektronendonator dargestellt worden. Zur Bildung eines Chelatkomplexes, in dem der neu eingeführte Ligand zwei Koordinationsstellen besetzt, ist demzufolge die Verdrängung eines Substituenten des Ausgangsstiborans erforderlich. Hierzu ist oft ein Erwärmen der Reaktionspartner notwendig. Demgegenüber verläuft die Addition des N-Chloramidins 49 an die dreibindigen Antimonverbindungen 64 auch unter schonenden Bedingungen und ohne Bildung (evtl. störender) Nebenprodukte ab. So war es

möglich, auch den instabilsten Komplex 68a analytisch rein darzustellen. Der zu 68a analoge Acetylacetonato-Komplex [71] wurde von Meinema [68] - aus Chlor-methoxy-triphenylstiboran und Acetylaceton - dagegen in nur 80 proz. Reinheit erhalten.

Interessant erscheint schließlich auch die Umsetzung von N-Halogenamiden mit Halogen-phenyl(bzw.-alkyl)stibinen; evtl. sind auf diese Weise auch Amido-halogen-organoantimonverbindungen mit einem viergliedrigen Chelatring erstmals zugänglich. Gut untersucht wurden bereits Antimonkomplexe mit (z. Teil chelatisierenden) Carboxylatliganden [78)79)]. Die Umsetzung mit N-Halogenaminen würde andererseits auch eine Weiterführung der Arbeit einer französischen Arbeitsgruppe [80)] bedeuten, in der über die Reaktion des Imid-dichlorids 77 mit Triphenylstibin berichtet wird. Nach den spektroskopischen Daten soll das Produkt 78 hier eine Stiboniumstruktur besitzen (Gl.70) [80)].

(70)



77 78

8. Zusammenfassung

Mit dem Ziel, die mögliche Wanderung gesättigter und ungesättigter Kohlenstoffsubstituenten am Beispiel des N,N'--Dimethylbenzamidins (1) zu überprüfen, werden im ersten Teil der Arbeit Darstellung, spektroskopische und chemische Eigenschaften einer Reihe neuer N-trisubstituierter Benzamidine beschrieben. Aufgrund der auch bei hohen Temperaturen unterschiedlichen Verschiebung der N,N'-Methylprotonen kann eine gegenüber der ^{1}H-NMR-Zeitskala schnelle 1.3-Verschiebung der betrachteten N-Alkylsubstituenten in 1 ausgeschlossen werden.

Die dabei nebenher beobachtete Temperaturabhängigkeit der ^{1}H-NMR-Spektren von den N,N'-Trialkylamidinen läßt sich mit einer Rotationshinderung um die CN-Einfachbindung der Amidingruppierung vereinbaren. An einigen Beispielen werden quantitative Messungen vorgenommen. Die über die Eyring-Gleichung abgeschätzten $\Delta G^{\neq}_{T_c}$-Werte stimmen gut mit den Rotationsbarrieren in vergleichbaren Amidinsystemen überein.

Die Umsetzung von 1 mit Ethoxymethylenmalononitril (10) führt unter Addition zweier Moleküle 10 zu einem Dehydropyrimidiniumderivat. Die Struktur dieser Verbindung kann mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden; ihre Ethanolyse liefert ein definiertes Strukturisomer. Ebenfalls untersucht wird die Reaktionsmöglichkeit von 1 mit mehreren 2-Alkoxy-1,1-dicyanoethylenen, die in 2-Stellung einen weiteren Substituenten R (R ≠ H) tragen. Bei keinem der gewählten Beispiele findet eine Addition von 1 an die Doppelbindung des tetrasubstituierten Ethylens statt; je nach Art des Restes R bleibt eine Reaktion mit 1 entweder aus oder es findet Depro-

tonierung (gefolgt von Zersetzung zu undefinierten teerigen Produkten) oder Demethylierung des betreffenden Alkoxymethylmalononitrils statt. Durch Addition von 1 an Propiolsäureester erhält man zwar einen Vertreter des gewünschten Amidinsystems, jedoch ist ^{1}H-NMR-spektroskopisch keine 1.3-Verschiebung des ungesättigten N-Sustituenten nachzuweisen.

Über die Eigenschaften N-(o-nitro)phenylsubstituierter N,N'-Dimethylbenzamidine wird ausführlich berichtet. Die Thermolyse des N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenylbenzamidins (23) liefert unter Verdrängung der o-ständigen Nitrogruppe praktisch quantitativ das 1,3-Dimethyl-2-phenyl-5-nitrobenzimidazolium-nitrit (24). Mit Hydroxylionen reagiert 24 bereits bei Raumtemperatur augenblicklich unter Öffnung des Imidazolringes zum N-Methyl-N-(2-methylamino)phenylbenzamid (30). Mit Säure oder durch Nitrosierung ist eine erneute Zyklisierung von 30 zum Benzimidazoliumsalz möglich. Der Ringschluß von 23 stellt einen neuen direkten Weg zu Benzimidazoliumsalzen dar, bei dem durch Variation der Amidinsubstituenten Leistungsfähigkeit und Grenzen dieser Synthese aufgezeigt werden.

Am Beispiel eines unsymmetrischen N,N'-Dialkylbenzamidins kann die gegenüber der ^{1}H-NMR-Zeitskala langsam verlaufende 1.3-Verschiebung des 2,4-Dinitrophenylrestes nachgewiesen werden. Die Wanderung des N-Substituenten steht in Konkurrenz mit der Zyklisierung zum Benzimidazoliumsalz, erfordert jedoch eine geringere Aktivierungsenergie.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die 1.3(N→N)-Verschiebungsmöglichkeit anorganischer bzw. metallorganischer N-Substituenten von 1 untersucht.

Das trimethylsubstituierte Silicium zeigt eine rasche 1.3(N→N)-Verschiebung zwischen den Amidinstickstoffatomen; die Aktivierungsenergie der Silylgruppenwanderung wird über die Eyring-Gleichung bestimmt. Mit Hilfe von ^{1}H-NMR-Tieftemperaturmessungen läßt sich auch im Trimethylsilylderivat von 1 die Rotationsschwelle um die CN-Einfachbindung abschätzen.

Die 1.3-Verschiebungsmöglichkeit des Schwefels wird am Beispiel bislang nicht beschriebener N-Phenylsulfenylamidine und am Beispiel des (N,N'-Dimethyl)benzamidino-diphenylsulfoniumsalzes 50 überprüft. 50 ist aus N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin (49) und Diphenylsulfid unter Zusatz von Silbersalzen zugänglich und stellt den ersten bekannten Vertreter einer Azasulfoniumverbindung mit einem N,N'-dialkylierten Amidin als Azakomponente dar. Durch ^{1}H-NMR-Hochtemperaturmessungen läßt sich eine schnelle 1.3(N⇌N)-Verschiebung des Sulfoniumrestes ausschließen. Die Thermolyse des N,N'-Dimethyl--N-(2,4-dinitro)phenylsulfenylbenzamidins führt unter Abspaltung von Schwefel und Austritt von Nitrit zum Benzimidazoliumsalz 24. Im Protonenresonanzspektrum des N,N'-Dimethyl-N-phenylsulfenylbenzamidins bleiben die N-Methylgruppen bis 200°C in Diphenylether magnetisch unterschiedlich, eine schnelle 1.3-Verschiebung des Schwefelsubstituenten ist damit nicht nachweisbar.

Für das N-Chloramidin 49 beobachtet man dagegen ^{1}H-NMR-spektroskopisch beim Erwärmen eine Koaleszenz der N-Methylsignale. Dieser temperaturabhängige Prozeß ist reversibel und läßt sich mit einer 1.3(N→N)-Wanderung des Chloratoms vereinbaren .

49 stellt eine geeignete Ausgangsverbindung für die Darstellung von N,N'-Dimethylbenzamidinderivaten des Phosphors, Arsens und Antimons dar. Bei der Umsetzung von 49 mit Triphenyl-phophin und -arsin gelangt man zu N,N'-Dimethylbenzamidino-phosphonium und -arsoniumchloriden (53 und 57). In beiden organo-elementsubstituierten Amidinen findet eine gegenüber der ^{1}H- bzw. ^{13}C-NMR-Zeitskala schnelle 1.3-Wanderung der "Onium"-Gruppe statt, wobei die Ligandenaustauschgeschwindigkeit in der Arsoniumverbindung größer als im Phosphoniumsalz ist. Die Aktivierungsbarriere der 1.3(N→N)-Verschiebung wird über die Eyring-Gleichung abgeschätzt; die Struktur der elementorganischen Amidine mit Hilfe unterschiedlicher spektroskopischer Methoden abgesichert und unter Berücksichtigung der Daten des Sulfoniumsalzes ausführlich diskutiert.

Im Unterschied zur Triphenylphosphoniumgruppe ist im Fall des ungeladenen N-Diphenylphosphinylsubstituenten keine Wanderung des Phosphors zwischen den N-Atomen des N,N'-Dimethylbenzamidins zu beobachten.

Über die Reaktion von 49 mit dreibindigen Antimonverbindungen vom Typ $SbPh_nCl_{3-n}$ (n = 0,1,2,3) gelangt man schließlich zu bislang unbekannten Amidino-chlorphenylstiboranen, die durch Erhöhung der Koordinationszahl am Antimon auf 6 intramolekular stabilisiert werden. Der im Fall der Phosphonium- und Arsoniumderivate als Übergangszustand der 1.3(N→N)-Wanderung postulierte Vierring stellt bei den dargestellten Amidin-Antimonverbindungen die stabile Form des Moleküls dar. Charakteristische chemische und spektroskopische Eigenschaften dieser metallorganischen

Amidine werden ausführlich beschrieben und im Zusammenhang mit vergleichbaren Antimonverbindungen und den dargestellten Amidino-phosphonium- und-arsoniumsalzen diskutiert.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Sämtliche Umsetzungen mit dem N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin (49) und der Lithiumverbindung des Benzamidins 1 wurden in wasserfreien Lösungsmitteln und unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Bei Arbeiten am Wasserstrahlvakuum wurden Trockentürme vor die Pumpe geschaltet. Die Apparaturen wurden durch wiederholtes Evakuieren, Abflammen und Belüften mit trockenem Stickstoff bzw. Argon von restlicher Feuchte befreit, die verwendeten Lösungsmittel nach Vorschrift des Organikums (9. Auflage, Berlin 1970) gereinigt und getrocknet.

Für fraktionierte Destillationen stand die Halbmikrospaltrohrkolonne der Fa. Fischer zur Verfügung.

Die Angaben der Ausbeute sind bei Flüssigkeiten auf das Destillat, bei Festsubstanzen auf das nicht umkristallisierte Produkt zu beziehen.

Die Ermittlung von Schmelzpunkten erfolgte mit dem Gerät nach LINSTRÖM, alle Temperaturen sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen wurden mit dem CHN-Autoanalyser der Fa. Hewlett-Packard, dem CH-Gerät nach Dr. F. SALZER (H. Wösthoff OHG, Bochum) und in einem Fall (Verb. 37) von der Fa. Beetz in Kronanch durchgeführt.

Massenspektroskopische Messungen erfolgten mit dem Gerät MAT III der Fa. Varian bei 70 eV, die osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen mit dem Dampfdruck-Osmometer nach Dr. H. Knaur.

Die IR-Spektren wurden am Gerät PE 257 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Im Bereich unterhalb von 600 cm^{-1} wurden die Substanzen als Nujolanreibungen und in Lösung zwischen Polyethylenfenstern vermessen: Die charakteristischen IR-Banden sind in cm^{-1} angegeben. Ihre Intensität wird durch die Abkürzungen s (strong), m (middle) und w (weak) wiedergegeben.

UV-Messungen wurden am Beckmann Spectrophotometer Acta MVI durchgeführt.

Die Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren erfolgte am T-60 und A60-A, die der ^{13}C-NMR-Spektren am XL-100 der Fa. Varian (Meßtemperatur ca. 40°C). Die Angaben der chemischen Verschiebung beziehen sich alle auf Tetramethylsilan (TMS = 0,00 ppm) als innerem Standard und sind in ppm ausgedrückt, Kopplungskonstanten in Hz. Für die ^{1}H-NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde das A60-A benutzt. Die Temperaturen wurden durch den Linienabstand von Methanol oder Ethylenchlorid mit den Formeln von Günther [81a] bzw. Van Geet [81b] bestimmt. Die Angabe der Multiplizität der Signale richtet sich nach der Anzahl der aufgelösten Peaks. Zur Charakterisierung der Signalform dienten folgende Abkürzungen:

s	Singulett	t	Triplett
bs	verbreitertes Singulett	q	Quartett
d	Dublett	m	Multiplett
dd	zum Dublett aufgespaltenes d		

Spektroskopische Daten sind im experimentellen Teil nur dann angegeben, wenn sie nicht bereits in den Tabellen berücksichtigt wurden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kondensation des N,N'-Dimethylbenzamidins (1) mit den Halogeniden R-X

X = F, Cl, Br, J; R = CH_2OCH_3, CH_2SCH_3, $CH_2N(C_2H_5)_2$, $CH_2CH{=}CH_2$, CN, 2,4-Dinitrophenyl, 2-Nitrophenyl, $Si(CH_3)_3$, S-Aryl, CN, PPh_2.

Weg A:

2,96 g (0,02 Mol) N,N'-Dimethylbenzamidin (1) (Synthese nach Oxley und Short [83]) werden in ca. 50 ml trockenem Ether gelöst und auf 10°C abgekühlt. Dazu wird unter Rühren eine Lösung von 0,01 Mol des entsprechenden Halogenids in 20 ml Ether getropft. Nach 1 Stunde wird der entstandene Niederschlag abgenutscht und das Filtrat am Rotavapor eingeengt. Die weitere Reinigung sowie Varianten dieser allgemeinen Methode sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben. Auf diesem Weg werden 2, 5, 23, 34, 35, 47 und 48 hergestellt.

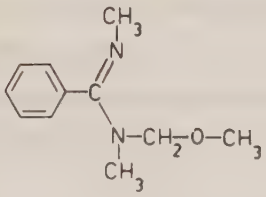
Das ausgefallenen Benzamidiniumsalz wird mit 10 ml einer 10-proz. wäßrigen Natriumhydroxidlösung versetzt, die freie Base 1 in Chloroform ausgeschüttelt und nach destillativer Reinigung für weitere Umsetzungen eingesetzt.

Weg B:

Aus 1 wird bei 10°C in trockenem Benzol unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (vgl. allg. Bemerkungen) durch

tropfenweise Zugabe einer 15-proz. Lösung von n-Butyllithium in Hexan (von der Fa. Merck bezogen) die Lithiumverbindung 1b hergestellt. Dabei wird ein 10-proz. Überschuß an Butyllithium eingesetzt, d.h. 6,6 ml der genannten Lösung auf 0,01 Mol Benzamidin 1. Man läßt 1 Stunde rühren und versetzt dann die gelbgefärbte Lösung tropfenweise mit der äquimolaren Menge des entsprechenden Halogenids im gleichen Lösungsmittel (exotherme Reaktion). Nach zwei- bis dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird eingeengt. Die weitere Aufarbeitung sowie Varianten der Methode sind bei den nach diesem Weg synthetisierten Verbindungen 3, 4, 5, 38, 45, 51 und 52 beschrieben.

N,N'-Dimethyl-N-methoxymethylbenzamidin (2)



Die Synthese erfolgt nach Weg A durch Umsetzung von 1 mit 0,80 g (0,01 Mol) Monochlordimethylether. Das Amidin 2 wird aus dem Rohprodukt durch fraktionierte Destillation am Feinvakuum erhalten.

Farbloses viskoses Öl.

Sdp.: 55°C / 0,01 Torr

Ausbeute: 1,49 g (78 % d. Th.)

Analyse: $C_{11}H_{16}N_2O$ (192,26)

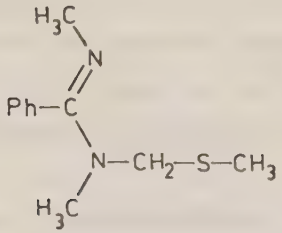
Ber.: 68,72 % C 8,39 % H 14,57 % N

Gef.: 68,61 % C 8,53 % H 14,27 % N

IR (Film): 2920 s (breit, νCH), 1615 s ($\nu_{as}CN_2$), 1598 m (Aromat)

^{1}H-NMR (D_8-Toluol): s. Tab. 1, S.8; 3,05 (s, OCH_3).

N,N'-Dimethyl-N-thiomethoxymethylbenzamin (3)



3 wird nach Weg B synthetisiert. Ansatz: 14,8 g (0,1 Mol) 1 in 100 ml Benzol und 9,6 g (o,1 Mol) frisch destillierter Monochlormethylether in 50 ml Benzol; die eingesetzte Menge an n-Butyllithium ist der allgemeinen Arbeitsvorschrift zu entnehmen.

Aufarbeitung: Ausgefallenes Lithiumchlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und die zurückbleibende ölige Flüssigkeit fraktioniert am Feinvakuum destilliert.

Farbloses viskoses Öl.

Sdp.: 110°C / 0,09 Torr

Ausbeute: 12,0 g (58 % d. Th.)

Analyse: $C_{11}H_{16}N_2S$ (208,32)

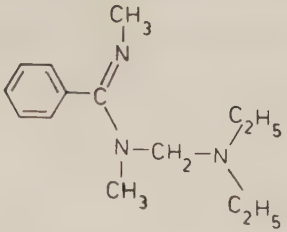
Ber.: 63,42 % C 7,74 % H 13,44 % N 15,39 % S

Gef.: 63,30 % C 7,69 % H 13,39 % N 15,53 % S

IR (Film): 2910 s (νCH), 1620 s ($\nu_{as}CN_2$), 1600 m (Aromat)

^{1}H-NMR (D_8-Toluol): s. Tab. 1, S.8; 1,88 (s, S-CH_3)

N-Diethylaminomethyl-N,N'-dimethylbenzamidin (4)



4 wird nach Weg B synthetisiert, aber mit geringen Abweichungen. Nach der von Böhme und Hartke [83] beschriebenen Methode stellt man zuerst aus Bisdiethylaminomethan durch Spaltung mit Acetylchlorid das entsprechende α-halogenierte Amin her, das dann im festen Zustand und 10-proz. Überschuß zur benzolischen Lösung des metallierten Benzamidins 1b gegeben wird.

Reaktionsansatz: 4,44 g (0,03 Mol) N,N'-Dimethylbenzamidin 1 und
4,0 g (0,033 Mol) N,N-Diethyl-N-methylen-
-iminium-chlorid.

Aufarbeitung: Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der größte Teil des Lithiumchlorids durch wiederholtes Ausfällen mit Benzol/Petrolether(1/1) abgetrennt und die zurückbleibende gelbe, ölige Flüssigkeit fraktioniert am Feinvakuum destilliert. Farbloses viskoses Öl.

Sdp.: 89°C / 0,01 Torr

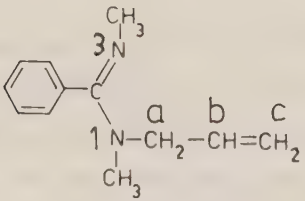
Ausbeute: 3,50 g (50 % d. Th.)

Analyse: $C_{14}H_{23}N_3$ (233,36)

IR (Film): 2960 s, 2925 s, 2860 s (ν CH), 1615 s ($\nu_{as}CN_2$), 1600 m (Aromat)

^{1}H-NMR CCDCl$_3$): 0.88 (t, J=7.0, CH_3), 2.23 (q,J=7.0, CH_2) 2.75 (s, 1-CH_3), 2.95 (s, 3-CH_3), 3.77 (s, N-CH_2-N), 7.2 (m, Phenyl-H).

N-Allyl-N,N'-dimethylbenzamidin (5)



Die Darstellung erfolgt nach Weg A durch Umsetzung von 2,96 g (0,02 Mol) N,N'-Dimethylbenzamidin (1) mit 1,68 g (0,01 Mol) Allyljodid, jedoch unter Abänderung der Reaktionsbedingungen: Der Ansatz wird 12 Stunden in Benzol unter Rückfluß erhitzt. Die Reinigung des Amidins 5 geschieht wie bei 2, 3 und 4 über eine fraktionierte Destillation.

Farbloses Viskoses Öl.

Sdp.: 53°C / 0,01 Torr

Ausbeute: 1,65 g (88 % d. Th.)

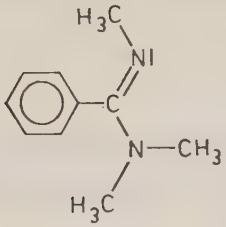
Analyse: $C_{12}H_{16}N_2$ (188,27)

Ber.:	76,56 % C	8,57 % H	14,88 % N
Gef.:	76,54 % C	8,64 % H	14,62 % N

IR (Film): 2900 s (breit) und 2855 s (ν CH), 1620 s ($\nu_{as}CN_2$), 1600 m (Aromat).

^{1}H-NMR (D_8-Toluol): 2.70 und 2.80 (2 x s, Intensitätsverhältnis 1:6, 1-CH_3), 2.95 (s, 3-CH_3), 3.68 (m, J_{ba}=5.5, H_a), 5.01 (m, H_c), 5.74 (m, $J_{cb/trans}$=17.5, $J_{cb/cis}$=9.0, J_{ab}=5.5, H_b), 7.14 (m, Phenyl-H).

N,N'-Dimethyl-N-methylbenzamidin (6)



6 wurde bereits 1923 von Pyrman [84] durch Methylierung von N-Methylbenzamidin bzw. N,N-Dimethylbenzamidin als Öl erhalten, jedoch nicht weiter charakterisiert.

1,48 g (0,01 Mol) N,N'-Dimethylbenzamidin (1) werden mit 1,42 g (0,01 Mol) Methyljodid 1 Stunde unter Rückfluß in 5 ml Ethanol erhitzt. Danach läßt man die Lösung im Kühlschrank erkalten, sammelt das entstandene Salz auf einer Nutsche und wäscht mit wenigen ml kaltem Ethanol nach. 6 wird aus dem Methojodid mit 10 ml einer 10-proz. wäßrigen Natriumhydroxidlösung freigesetzt und in Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt destillativ gereinigt.

Farbloses Öl.

Sdp.: 47°C / 0,075 Torr

Ausbeute: 1,20 g (74 % d. Th.)

Analyse: $C_{10}H_{14}H_2$ (162,23)

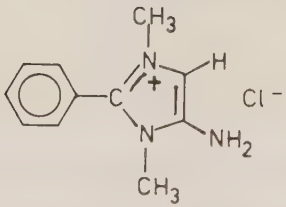
Ber.: 74,03 % C 8,69 % H 17,27 % N

Gef.: 74,03 % C 8,87 % H 17,10 % N

IR (Film): 2860 s (ν CH), 1615 s ($\nu_{as}CN_2$), 1600 m (Aromat).

^{1}H-NMR: s. Tab. 1, S. 8.

4-Amino-1,3-dimethyl-2-phenylimidazolium-chlorid (9)



2,96 g (0,02 Mol) 1 und 0,75 g (0,01 Mol) Chloracetonitril wurden gemeinsam in 50 ml trockenem Benzol gelöst. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag von 9 auf einer Fritte gesammelt und mehrmals mit einem Petrolether/Chloroform (1/1)-Gemisch gewaschen.

Nach dem ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum war Verb. 9 mit dem N,N'-Dimethylbenzamidiniumhydrochlorid verunreinigt (die Elementaranalyse entsprach einem Reinheitsgrad von 87 %). Umkristallisation aus Methanol/Ether oder Chloroform/Ether führte lediglich zum reinen Hydrochlorid von 1. Da 9 spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden konnte, wurden weitere Reinigungsversuche nicht unternommen. Weißbraunes, hygroskopisches Pulver.

Schmp.: 98 °C Zersetzung

Ausbeute (Produktgemisch): 1,70 g (66 % d. Th., bezogen auf die reine Verb. 9)

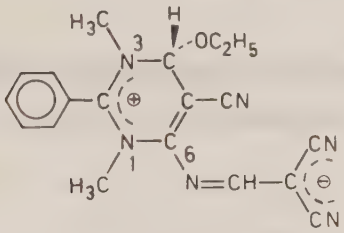
Analyse: $C_{11}H_{14}ClN_3$ (223,71)

IR (KBr): 3295 m (breit, ν NH), 1640 s (breit, ν NH).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3,70 u. 3,73 (2 x s, 1-CH_3/3-CH_3), 6.2 (bs, NH_2), 7.21 (s, 5-H), 7.62 (m, 5 Phenyl-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 140.7/137.3 (C-2/C-4), 131.8 (C-4', $^1J_{C,H}$:163), 130.1/129.5 (C-2'/-6' u. C-3'/-5', $^1J_{C,H}$: 162 u. 164), 121.6 (C-1'), 103.9 (C-5, $^1J_{C,H}$: 204), 35.4 (1-C, $^1J_{C,H}$: 143, $^3J_{C,H}$: 2), 32,4 (3-C, $^1J_{C,H}$: 143).

N-[6-(5-Cyan-1,3-dimethyl-4-ethyl-2-phenyl-3,4-dihydro)pyrimidinio]-iminomethyl-dicyanmethanid (14)



Zu 4,88 g (0,04 Mol) Ethoxymethylenmalononitril (10) in 150 ml Methylenchlorid wird bei -60°C unter kräftigem Rühren und unter Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 8,89 g (0,06 Mol) 1 in 50 ml Methylenchlorid getropft. Man rührt noch 2 Stunden bei dieser Temperatur. Anschließend wird der Niederschlag auf einer vorgekühlten Fritte gesammelt, mit 50 ml einer eiskalten Ether/Methylenchlorid-(1/1)-Mischung gewaschen und sofort am Hochvakuum getrocknet.

Feinkristallines, weißgelbes Pulver, leicht löslich in Acetonitril und Nitromethan, schwerlöslich in Chloroform. Sowohl im festen wie gelösten Zustand tritt unter Gelb- bis Rotfärbung eine allmähliche Zersetzung ein.

Schmp.: > 150 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 4,50 g (65 % d. Th., bezogen auf 10)

Analyse: $C_{19}H_{18}N_6O$ (346,39)

Ber.: 65,88 % C 5,24 % H 24,26 % N

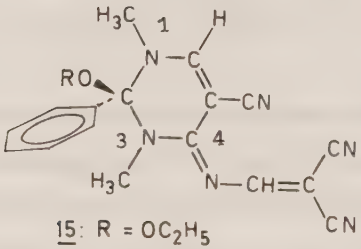
Gef.: 65,61 % C 5,13 % H 23,95 % N

IR (KBr): 2980 m (ν CH), 2210 s und 2190 s (ν C=N), 1630 s, 1540 s (breit)

^{1}H-NMR (CD_3CN): 1,27 (t, J=7.0, C-CH_3), 3.10 (s,N-CH_3), 3.13 (s,N-CH_3), 3.69 (2xq, J=7.0, O-CH_2-), 5.72 (s, -C-H), 7.68 (m, 5 Phenyl-H), 8.20 (s, =CH-

^{13}C-NMR: s. Tab. 3, S. 28

5-Cyan-1.3-dimethyl-2-ethoxy-4-(2.2-dicyan)ethenylimino--2-phenyl-1,3-diaza-5-cyclohexen (15)



15: R = OC_2H_5

1,00 g (0,0029 Mol) 14 werden in 20 ml absolutem Ethanol zum Sieden erhitzt und unter Rückfluß tropfenweise solange mit

weiterem Ethanol versetzt, bis man eine klare Lösung erhält. Anschließend wird heiß filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert 15 beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur analytisch rein aus.

Gelbe Kristalle.

Schmp.: 214 °C

Ausbeute: 0,80 g (80 % d. Th.)

Analyse: $C_{19}H_{18}N_6O$ (346,39)

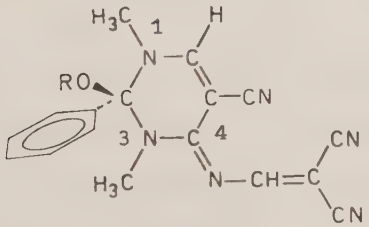
Ber.: 65,88 % C 5,24 % H 24,26 % N

Gef.: 65,63 % C 5,29 % H 24,27 % N

IR (KBr): 2220 s und 2210 s (ν C≡N), 1635 s (ν C=N).

^{1}H-NMR (CD_3NO_2): 1,40 (t, J=7.0, C-CH_3)? 2.85 (s,N-CH_3), 2.97 (s, N-CH_3), 3.58 (q, J=7.0, O-CH_3), 7.55 (m, Phenyl-H), 7.92 (s, -CH=), 8.47 (s, -CH=C(CN)$_2$).

5-Cyan-1,3-dimethyl-4-(2,2-dicyan)ethenylimino-2-methoxy--2-phenyl-1,3-diaza-5-cyclohexen (16)



16: R = OCH_3

16 wird wie 15 dargestellt, anstelle von Ethanol verwendet man entsprechend Methanol.

Ansatz: 1,00 g (0,0029 Mol) 14, ca. 20 ml Methanol.

Blaßgelbe Kristallnadeln.

Schmp.: 212°C

Analyse: $C_{18}H_{16}N_6O$ (331,35)

Ausbeute: 0,81 g (85 % d. Th.)

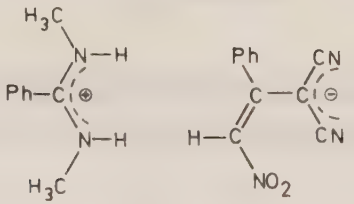
Ber.: 65,05 % C 4,85 % H 25,29 % N

Gef.: 64,74 % C 4,88 % H 25,50 % N

IR (KBr): 2220 s und 2210 s (ν C≡N), 1635 s (ν C=N).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.80 (s, N-CH_3), 2.85 (s, N-CH_3), 3.35
3.35 (s, O-CH_3), 7.50 (s, Phenyl-H),
7.68 (s, -CH=), 8.53 (s, -CH=C$(CN)_2$).

N,N'-Dimethylbenzamidinium-1,1-dicyan-3-nitro-2-phenyl--2-propen-1-id (21)



1,48 g (0,01 Mol) 1 und 1,84 g (0,01 Mol) 1-Methoxy--1-phenyl-2,2-dicyanoethylen (durch Methylierung von Benzoylmalononitril + zugänglich [85]) werden gemeinsam in 50 ml frisch destilliertem Nitromethan gelöst und unter Rühren 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend zieht man das

+Die Darstellung von Benzoylmalononitril erfolgte nach einer neueren Vorschrift von Weinstock et al. [86]

Lösungsmittel am Rotavapor ab und kristallisiert den verbleibenden Rückstand aus Acetonitril/Chloroform um.

Gelbe Kristalle.

Schmp.: > 109 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 3,07 g (85 % d. Th.)

Analyse: $C_{20}H_{19}N_5O_2$ (361,40)

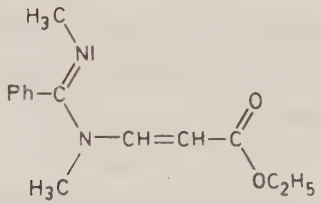
Ber.: 66,47 % C 5,30 % H 19,38 % N

Gef.: 66,25 % C 5,44 % H 19,61 % N

IR (KBr): 3330 m und 3250 m (breit, ν NH), 2200 s und 2190 s (ν C≡N), 1655 s.

^{1}H-NMR (CD_3CN): 2.87 (s, N-CH_3), 6.07 (bs, N-H), 6.97 (s, =CH-), 7.33 (cm, Phenyl-H), 7.55 (cm, Benzamidinaromat).

3-[N -Methyl-N-(N-methyl)benzimidoyl]amino-acrylsäureethylester (22)



Eine Lösung von 1,48 g (0,01 Mol) 1 in ca. 50 ml CCl_4 wird mit 0,98 g (0,01 Mol) Propiolsäureethylester versetzt und 1 Stunde bei 40°C gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel am Rotavapor ab und entfernt die letzten Reste an der Ölpumpe. Aus dem öligen Rückstand kristallisiert 22 nach

Zusatz von wenig Ether und Anreiben mit dem Glasstab in farblosen Nadeln aus.

Schmp.: 55°C

Ausbeute: 1,50 g (61 % d. Th.)

Analyse: $C_{14}H_{18}N_2O_2$ (246,31)

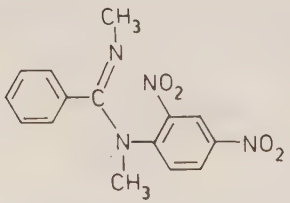
Ber.: 68,27 % C 7,37 % H 11,37 % N

Gef.: 68,25 % C 7,63 % H 11,32 % N

IR (KBr): 3060 m, 3050 m, 2860 m (ν CH), 1645 s (ν CN_2), 1610 s (breit).

^{1}H-NMR (CCl_4): 1.13 (t, J=7.0, C-CH_3), 2.88 (s, N'-CH_3), 3.22 (s, N-CH_3), 4.00 (q, J=7.0, O-CH_2-), 4.91 (d, $J_{(trans)}$=14.0, =CH-), 7.13 (m, H_o), 7.47 (m, H_o/H_p), 7.48 (d, J=14.0, N-CH=).

N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenylbenzamidin (23)



Die Darstellung von 23 erfolgt nach Weg A durch Kondensation von 1 mit 1,86 g (0,01 Mol) 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol. Beim vorsichtigen Einengen der filtrierten Lösung - nicht über Raumtemperatur erwärmen (!) - fallen gelbe Kristalle aus,

die aus Chloroform/Petrolether (1/1) umkristallisiert werden.

Gelbe quaderförmige Kristalle, die sich nach längerem Stehen bei Raumtemperatur braun verfärben.

Schmp.: 207 - 8 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 2,48 g (79 % d. Th.)

Analyse: $C_{15}H_{14}N_4O_4$ (314,30)

Ber.: 57,32 % C 4,48 % H 17,82 % N

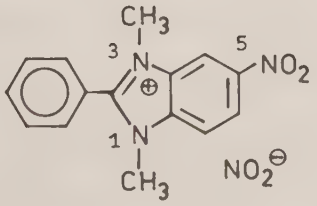
Gef.: 57,45 % C 4,54 % H 17,91 % N

IR (KBr): 3110 w (ν CH), 1645 s ($\nu_{as}CN_2$), 1600 S (Aromat), 1535 m, 1510 s, 1320 s ($\nu_{sym}NO_2$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.97 (s, 3-CH_3), 3.27 (s, 1-CH_3), 6.95 (m, Phenyl-H), 7.11 (d, J=9.0, 6'-H), 7.64 (dd, J=9.0, 2.7, 5'-H), 8.31 (d, J=2.7, 3'-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 160.3 (C-2), 144.0/142.1 (C-1'/C-2'/C-4'), 129,9 (C-7, $^1J_{C,H}$:162), 129.1/128.1 (C'5,-9/C-6,-8), 131.5 (C-4), 127.8 (C-5'), 125.0 (C-6', $^1J_{C,H}$: 165), 120.9 (C-3', $^1J_{C,H}$: 173), 38.3/37.8 (1-C, 3-C, $^1J_{C,H}$:135).

2,3-Dimethyl-2-phenyl-5-nitrobenzimidazolium-nitrit (24)



I. Eine Lösung von 3,14 g (0,01 Mol) 23 in 30 ml Brombenzol wird unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach 10 Min. läßt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, sammelt den amorphen Niederschlag auf einer Fritte und wäscht gründlich mit Ether nach. Durch Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform erhält man hellgelbe Nadeln.

Schmp.: 215 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 3,05 g (97 % d. Th.)

Analyse: $C_{15}H_{14}N_4O_4$ (314,30)

Ber.: 57,32 % C 4,48 % H 17,82 % N

Gef.: 57,42 % C 4,52 % H 17,92 % N

^{1}H-NMR (D_4-Methanol): 4.05 (s, 3-CH_3), 4.08 (s, 1-CH_3), 7.87 (s, Phenyl-H), 8.18 (dd, J=9.4, 0.6, 7-H), 8.56 (dd, J=9.4 , 2.0, 6-H), 8.93 (dd, J=2.0, 0.6, 4-H).

^{13}C-NMR (D_6-DMSO): 154.3 (C-2), 145.5 (C-5), 135.4 (C-8), 131.5 (C-9), 133.2 (C-4', $^1J_{C,H}$:167), 130.6/129.3 (C-2' u. C-6'/C-3' u. C-5'), 121.5 (C-6, $^1J_{C,H}$:171), 120.4 (C-1'), 114.6 (C-7, $^1J_{C,H}$:175), 110.5 (C-4, $^1J_{C,H}$:176), 33.4/33.3 (1-C/3-C, $^1J_{C,H}$:144.5).

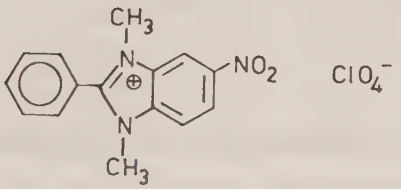
IR (KBr): 3015 m (ν CH), 2970 m (ν CH), 1625 w, 1605 m (Aromat), 1530 s, 1510 s, 1475 s, 1345 s ($\nu_{sym}NO_2$), 1225 s (breit, νNO_2^-).

II. Die Thermolyse des Nitrosamins 31 führt neben partieller Zersetzung der Verbindung ebenfalls zum Benzimidazoliumsalz 24 (als Nitrat anfallend).

0,40 g (1,3 mMol) 31 werden 30 Min. in 5 ml siedendem Brombenzol gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur saugt man den gebildeten Niederschlag ab und wäscht mehrmals mit Ether nach. Das Produkt stimmt mit 24 sowohl in den ^{1}H-NMR--Daten als auch im IR-Spektrum (abgesehen von geringfügigen Frequenzverschiebungen und der NO_3^--Valenzbewegung) überein.
Ausbeute: 0,13 g (30 % d. Th., bezogen auf 24 als Nitrat)
IR (KBr): 3055 m (ν CH), 1630 w, 1615 w, 1605 w, 1595 s, 1510 s, 1340 s (breit, $\nu_{sym}NO_2$ und νNO_3^-).

III. Bei der Nitrosierung des Benzamids 30 (Versuchsbeschreibung s. unter 31) wird das Benzimidazoliumsalz 24 vermutlich über eine partielle O-Nitrosierung der Säureamidfunktion ebenfalls gebildet. 24 fällt dabei im Gemisch mit $NaBF_4$ und in mäßigen Ausbeuten an (ca. 30 %).

1,3-Dimethyl-2-phenyl-5-nitrobenzimidazolium-perchlorat (24a)



0,94 g (0.003 Mol) Benzimidazoliumnitrit 24 werden in wenig Methanol gelöst und mit einer Lösung von 1,0 g Natriumperchlorat in 5 ml Wasser versetzt. 24a fällt dabei augenblicklich aus. Nach kurzem Stehenlassen im Eisbad

wird der weiße Niederschlag abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Umkristallisieren aus Methanol ergibt farblose Nadeln.

Schmp.: 254 °C (Lit.[32]: 255 °C)

Ausbeute: 1,00 g (91 % d. Th.)

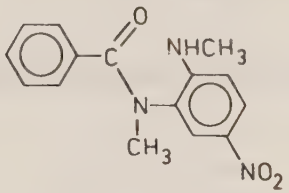
Analyse: $C_{15}H_{14}ClN_3O_6$ (367,74)

Ber.: 48,99 % C 3,84 % H 11,42 % N

Gef.: 48,62 % C 3,88 % H 11,50 % N

IR (KBr): 3080 m (ν CH), 1635 w, 1625 m, 1610 m, 1535 s, 1515 s, 1345 s ($\nu_{sym}NO_2$), 1080 s (breit, ν ClO_4^-).

N-Methyl-N-(2-methylamino-5-nitro)phenylbenzamid (30)



3,14 g (0,01 Mol) der Verbindung 24 werden unter Erwärmen in 15 ml Methanol gelöst und mit 5,6 ml einer 10-proz. methanolischen Kaliumhydroxidlösung versetzt. Um die Kristallisation von 30 zu beschleunigen, reibt man kurz mit dem Glasstab an und stellt die Lösung in ein Eisbad. Nach ca. 2 bis 3 Stunden wird der kristalline Niederschlag auf einer Fritte gesammelt und 3mal mit 1 bis 2 ml eiskaltem Methanol gewaschen.

Gelbe nadelförmige Kristalle.

Schmp.: 192 °C

Ausbeute: 2,61 g (91,5 % d. Th.)

Analyse: $C_{15}H_{15}N_3O_3$ (285,30)

Ber.: 63,15 % C 5,30 % H 14,73 % N

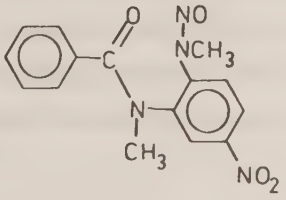
Gef.: 62,96 % C 5,28 % H 14,68 % N

IR (KBr): 3355 m (breit, ν NH), 2500 u. 2460 m (ν $\overset{+}{=}$NH-), 1630 s (ν_{as}OCN), 1595 s (Aromat), 1520 s ($\nu_{as}NO_2$), 1305 s ($\nu_{sym}NO_2$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 3.03 (d, J=5.0, N-CH_3), 3.24 (s, 1-CH_3), 5.9 (bs, N-H), 6.57 (d, J=9.0, 6'-H), 7.2 (s, Phenyl-H), 7.62 (d, J=3.0, 3'-H), 8.02 (dd, J=9.0, 3.0, 5'-H).

^{13}C-NMR (D_6-DMSO): 170.4 (C-2), 150.7 (C-4'), 135.9 (C-1'), 134.8 (C-2'), 129.5 (C-7, $^1J_{C,H}$:161), 128.3 (C-4), 127.7 u. 126.5 (C-5,-9/C-6,-8 , $^1J_{C,H}$:163/160), 125.6/125.4 (C-5'/C-6', $^1J_{C,H}$:165), 109.1 (C-3', $^1J_{C,H}$:163), 35.3 (1-C, $^1J_{C,H}$:139), 29.5 (N-CH_3, $^1J_{C,H}$:137)

N-Methyl-N-(2-methylnitrosamino-5-nitro)phenylbenzamid (31)



1,00 g (3,5 mMol) 30 werden unter Stickstoff in 30 ml trockenem THF gelöst und in einem Eis-Kochsalzbad auf ca. 0°C abgekühlt. Dazu gibt man unter Rühren 84 mg (3,5 mMol) Natriumhydrid, wobei sich die Lösung unter Wasserstoffentwicklung tiefrot färbt. Nach einer Stunde versetzt man den Ansatz mit 460 mg (3,85 mMol) Nitrosyltetrafluoroborat und läßt die Reaktionslösung 20 Std. unter Rühren bei Raumtemperatur stehen. Der entstandene Niederschlag von 24 und Natriumtetrafluoroborat wird abfiltriert, mit wenigen ml eiskaltem THF solange gewaschen, bis der Rückstand fast weiß gefärbt ist und das gelbe Filtrat am Wasserstrahlvakuum langsam einengt. Dabei kristallisiert 31 in Form blaßgelber Rosetten aus. Die Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt und aus Methanol umkristallisiert.

Schm.: 121-22 °C

Ausbeute: 0,40 g (36 % d. Th.)

Analyse: $C_{15}H_{14}N_4O_4$ (314,30)

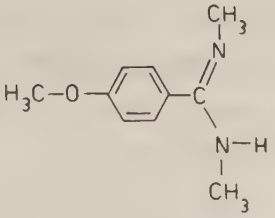
Ber.: 57,32 % C 4,48 % H 17,82 % N

Gef.: 57,25 % C 4,44 % H 17,74 % N

IR (KBr): 3115 w, 3070 w (ν CH), 1640 s (ν_{as}OCN), 1525 s ($\nu_{as}NO_2$), 1345 s (breit, $\nu_{sym}NO_2$).

^{1}H-NMR (D_6-Aceton): 3.17 (bs, 1-CH_3), 3.40 (s, N-CH_3), 7.27 (s, Phenyl-H), 7.63 (d, J=8.5, 6'-H), 8.26 (dd, J=8.5, 2.5, 5'-H), 8.53 (d, J=2.5, 3'-H).

N,N'-Dimethyl-(4-methoxy)benzamidin (32)



40,0 g (0,25 Mol) N-Methyl-(4-methoxy)benzamid werden in 100 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren mit 30,0 g (0,26 Mol) Fluorsulfonsäuremethylester in 20 ml trockenem Methylenchlorid versetzt. Man erhitzt den Reaktionsansatz 5 Stunden unter Rückfluß. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand in absolutem Ethanol gelöst.

In die ethanolische Lösung des Imidoesterfluorosulfonates leitet man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß Methylamin ein. Dabei erwärmt sich die Lösung auf 60 - 70°C. Nach zwei Stunden wird der Alkohol abdestilliert, aus dem Benzamidiniumsalz mit einem Überschuß an wäßriger Natriumhydroxidlösung (10%) die Base freigesetzt und in Chloroform ausgeschüttelt. Das aus der eingeengten Chloroformphase erhaltene Rohprodukt wird aus Benzol/Petroether (1/1) umkristallisiert.

Farblose Nadeln, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Schm.: 101 °C

Ausbeute: 30,4 g (67 % d. Th.)

Analyse: $C_{10}H_{14}N_2O$ (178,23)

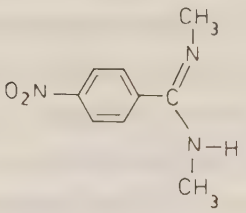
Ber.: 55,95 % C 5,73 % H 21,74 % N

Gef.: 55,80 % C 5,69 % H 21,83 % N

IR (KBr): 3195 s (breit, ν NH), 1625 s ($\nu_{as}CN_2$), 1595 s (Aromat), 1510 s ($\nu_{as}NO_2$), 1335 s ($\nu_{sym}NO_2$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.92 (s, 1-CH_3 u. 3-CH_3), 4.63 (bs, N-H), 7.93 (m, AA'BB'-System).

N,N'-Dimethyl-(4-nitro)benzamidin (33)



33 wird wie 32 dargestellt, aber mit trockenem Dimethoxyethan als Lösungsmittel.

Eingesetzte Mengen: 20,0 g (0,11 Mol) N-Methyl-(4-nitro)benzamid und 14,0 g (0,12 Mol) Fluorsulfonsäuremethylester.

Blaßgrüne Nadeln, gut löslich in Chloroform, schwerlöslich in Ether.

Schmp.: 151 °C

Ausbeute: 13,0 g (60 % d. Th.)

Analyse: $C_9H_{11}N_3O_2$ (193.20)

Ber.: 55,95 % C 5,73 % H 21,74 % N

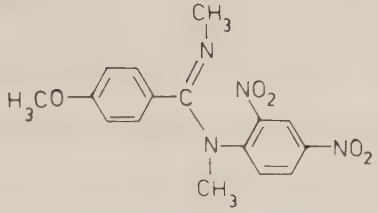
Gef.: 55,80 % C 5,69 % H 21,83 % N

IR (KBr): 3195 s (breit, ν NH), 1625 s ($\nu_{as}CN_2$), 1595 s (Aromat), 1510 s ($\nu_{as}NO_2$), 1335 s ($\nu_{sym}NO_2$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.92 (s, 1-CH_3 u. 3-CH_3), 4.63 (bs, N-H), 7.93 (m, AA'BB'-System).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.92 (s, 1-CH_3 u. 3-CH_3), 4.63 (bs, N-H),
7.93 (m, AA'BB'-System).

N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenyl-(4-methoxy)benzamidin (34)



34 wird wie 23 nach Weg A synthetisiert.

Reaktionsansatz: 3,56 g (0,02 Mol) N,N'-Dimethyl-(4-methoxy)-benzamidin (32) und
1,86 g (0,01 Mol) 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol.

Die Aufarbeitung hat unter schonenden Bedingungen zu erfolgen, d.h. 34 darf wie 23 nicht über Raumtemperatur erwärmt werden.

Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether (1/1) ergibt gelbe Kristalle. (Im Kühlschrank aufzubewahren.)

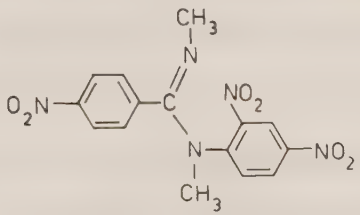
Schmp.:	184 °C (Zersetzung)		
Ausbeute:	3,00 g (87 % d. Th.)		
Analyse:	$C_{16}H_{16}N_4O_5$	(344,32)	
Ber.:	55,81 % C	4,68 % H	16,27 % N
Gef.:	55,87 % C	4,67 % H	16,14 % N

IR (KBr): 1635 s (ν_{as} CN_2), 1600 s (Aromat), 1500 s (ν_{as} NO_2), 1300 s (ν_{sym} NO_2).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.88 (s, 3-CH_3), 3.20 (s, 1-CH_3), 3.85 (s, OCH_3), 7.13 (m, AA'BB'-System), 7.35 (d, J=8.5, 6'-H), 8.35 (dd, J=8.5, 3.0, 5'-H), 8.59 (d, J=3.0, 3'-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 160.6/160.5 (C-7/C-2), 145.2/143.6/141.8 (C-1'/C-2'/C-4'), 130.03 (C-5 u. C-9, $^1J_{C,H}$:161), 127.8 (C-5', $^1J_{C,H}$:168,5), 124.5 (C-6', $^1J_{C,H}$:166), 123.4 (C-4), 121.0 (C-3', $^1J_{C,H}$: 173), 114.4 (C-6 u. C-8, $^1J_{C,H}$:162), 55.4 (OCH_3, $^1J_{C,H}$:145), 38.2/37.9 (1-C/3-C, $^1J_{C,H}$:135).

N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenyl-(4-nitro)benzamidin (35)



Die Darstellung verläuft analog zu 23 und 34, aber mit Dioxan als Lösungsmittel.

Eingesetzte Mengen: 3,86 g (0,02 Mol) N,N'-Dimethyl-(4-nitro)-benzamidin (33) und 1,86 g (0,01 Mol) 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol.

Gelbe Kristalle, die sich nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur braun verfärben.

Schmp.: 176 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 2,90 g (81 % d. Th.)

Analyse: $C_{15}H_{13}N_5O_6$ (359,30)

Ber.: 50,14 % C 3,64 % H 19,49 % N

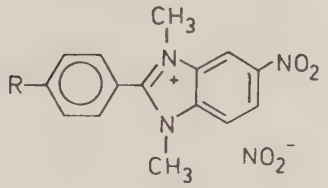
Gef.: 50,18 % C 3,68 % H 19,15 % N

IR (KBr): 1655 s ($\nu_{as}CN_2$), 1600 s (Aromat), 1510 s ($\nu_{sym}NO_2$) u. 1320 s ($\nu_{as}NO_2$).

^{1}H-NMR (D_6-Dmso): 2.73 (s, 3-CH_3), 3.15 (s, 1-CH_3), 8.1 (m, AA'BB'- u. ABX-System).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 157.8 (C-2), 148.5 (C-7), 144.4/144.2/142.9 (C-1'/C-2'/C-4'), 138.1 (C-4), 129.3 (C-5 u. C-9, $^1J_{C,H}$:169), 128.1 (C-5', $^1J_{C,H}$:171), 125.7 (C-6', $^1J_{C,H}$:166), 124.4 (C-6 u. C-8, $^1J_{C,H}$:172), 121.0 (C-3', $^1J_{C,H}$:173), 38.4/37.7 (C-1/C-3, $^1J_{C,H}$:136).

1,3-Dimethyl-2-(4-methoxy)phenyl-5-nitrobenzimidazolium--nitrit (36)



x H_2O

36: R = OCH_3

3,44 g (0,01 Mol) 34 werden in 15 g DMSO 2 Stunden auf 100°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird 36 mit einer Chloroform/Petrolether-Mischung ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert und sofort aus Chloroform mit mit Ether umgefällt. Das hygroskopische weiße Produkt wird über Phosphorpentaoxid am Hochvakuum getrocknet.

Schm.: 164 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 2,37 g (65 % d. Th., berechnet auf die H_2O-freie Verb.)

Analyse: $C_{16}H_{16}N_4O_5 \times H_2O$ (362,34)

Ber.: 53,04 % C 5,00 % H 15,46 % N

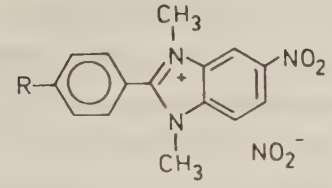
Gef.: 53,32 % C 4,79 % H 15,13 % N

IR (KBr): 3010 m, 2960 m (ν CH), 1600 s, 1525 s, 1490 s, 1340 s ($\nu_{sym}NO_2$), 1250-60 s (breit, ν NO_2^-).

^{1}H-NMR (D_4-Methanol): 4.00 (s, OCH_3), 4.08 (s, 3-CH_3), 4.12 (s, 1-CH_3), 7.63 (m, AA'BB'-System), 8.23 (dd, J=9.0, 0.6, 7-H), 8.82 (dd, J=9.0, 2.0, 6-H), 8.98 (dd, J=2.0, 0.6, 4-H).

^{13}C-NMR (D_6-DMSO): 162.7 (C-4'), 154.5 (C-2), 145.4 (C-5), 135.4 (C-8), 131,5 (C-9), 132.8 (C-2'u. C-6', $^1J_{C,H}$:210), 121.4 (C-6, $^1J_{C,H}$:175), 114,9 (C-3' u. C-5', $^1J_{C,H}$:165), 114,5 (C-7, $^1J_{C,H}$:171), 111.9 (C-1'), 110,3 (C-4, $^1J_{C,H}$:176), 55.7 (OCH_3, $^1J_{C,H}$:145), 33.4/33.46 (1-C/3-C, $^1J_{C,H}$:144).

1,3-Dimethyl-2-(4-nitro)phenyl-5-nitrobenzimidazolium-nitrit (37)



37: R = NO_2

37 wird wie 36 dargestellt, jedoch ist hier eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 100°C auf 140°C erforderlich.

Ansatz: 0,90 g (2,5 mMol) in 5 g DMSO.

Die Aufarbeitung erfolgt nach 1-stündigem Erwärmen wie unter 36 beschrieben, das Zyklisierungsprodukt wird durch Umfällen aus einer Chloroformlösung mit Petrolether gereinigt.

Feinkristallines weißes Pulver.

Schmp.: 250 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 0,30 g (33 % d. Th.)

Analyse: $C_{15}H_{13}N_5O_6$ (359,30)

Ber.: 50,14 % C 3,64 % H

Gef.: 50,12 % C 3,61 % H

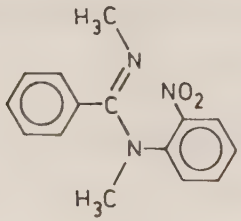
(Die N-Bestimmung wurde mehrmals und nach verschiedenen Methoden durchgeführt, wobei zu tiefe sowie stark streuende Werte - bei jeweils konst. C- und H-Gehalt - gefunden wurden; wahrscheinlich ist diese Beobachtung auf eine Weiter- bzw. Zersetzungsreaktion der Substanz bei der Bestimmung zurückzuführen.)

IR (KBr): 1600 M (Aromat), 1525 s ($\nu_{as}NO_2$), 1350 s ($\nu_{sym}NO_2$), 1265 s (breit, ν NO_2^-).

^{1}H-NMR (D_4-Methanol): 4.11 (s, 3-CH_3), 4.14 (s, 1-CH_3), 8.5 (m, 6 Phenyl-H, AA'BB'- und Teil v. ABX-System), 9.17 (d, J=2.0, 4-H).

^{13}C-NMR (D_6-DMSO): 152.5 (C-2), 150.1 (C-4'), 145.7 (C-5), 132.4 (C-8), 131.5 (C-9), 132.9 (C-2' u. C-6', $^1J_{C,H}$:172.5), 126.4 (C-1'), 124.2 (C-3' u. C-5', $^1J_{C,H}$:173.5), 121.8 (C-6, $^1J_{C,H}$:173), 114.8 (C-7, $^1J_{C,H}$:175), 110.6 (C-4, $^1J_{C,H}$:176), 33.5/33.4 (1-C/3-C, $^1J_{C,H}$:144).

N,N'-Dimethyl-N-(2-nitro)phenylbenzamidin (38)



38 wird nach Weg B dargestellt, jedoch in Diethylether als Lösungsmittel.

Reaktionsansatz: 2,96 g (0,02 Mol) N,N'-Dimethylbenzamidin (1) u. 2,82 g (0,02 Mol) 2-Nitro-1-fluorbenzol.

Aufarbeitung: Man trennt ausgefallenes Lithiumfluorid ab und engt das Filtrat am Rotavapor (bei Raumtemperatur) ein. Der Rückstand wird aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert.

Gelbe Kristalle, (bei Kühlschranktemperatur aufzubewahren).

Schmp.: 69 - 70 °C

Ausbeute: 3,61 g (67 % d. Th.)

Analyse: $C_{15}H_{15}N_3O_2$ (269,30)

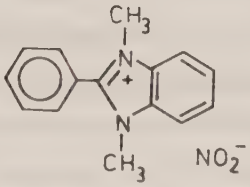
Ber.: 66,90 % C 5,61 % H 15,60 % N

Gef.: 66,63 % C 5,57 % H 15,75 % N

IR (KBr): 2900 m (breit), 2855 m, 1635 s ($\nu_{as}CN_2$), 1600 m (Aromat), 1520 s ($\nu_{as}NO_2$), 1350 s (breit, $\nu_{sym}NO_2$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.82 (s, 3-CH_3), 3.22 (s, 1-CH_3), 7.23 (m, 8 Phenyl-H), 7.73 (m, 3'-H, X-Teil).

1,3-Dimethyl-2-phenylbenzimidazolium-nitrit (39)



I. Eine Lösung von 0,54 g (0,002 Mol) 38 in 20 ml Brombenzol wird 2 Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, saugt den entstandenen feinkristallinen Niederschlag von 39 ab und wäscht gründlich mit einer eisgekühlten Chloroform/Petrolether (1/1)-Mischung nach.

Schwach grünlich gefärbtes, fast weißes Pulver.

Schmp.: 227 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 0,32 g (60 % d. Th.)

Analyse: $C_{15}H_{15}N_3O_2$ (269,30)

Ber.: 66,90 % C 5,61 % H 15,60 % N

Gef.: 66,89 % C 5,58 % H 15,57 % N

IR (KBr): 3020 s, 2950 m (νCH), 1610 (Schulter), 1605 m (Aromat), 1510 m, 1470 s, 1215 s (breit, νNO_2^-).

^{1}H-NMR (D_4-Methanol): 4.00 (s, 1-CH_3 u. 3-CH_3), 7.93 (m, 9 Phenyl-H)

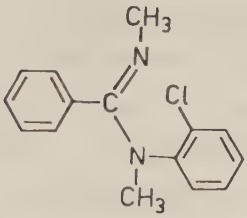
^{13}C-NMR (D_6-DMSO): 150.2 (C-2), 132.8 (C-4', $^1J_{C,H}$: 164 ± 2), 131.6 (C-8 u. C-9), 130.7/129.4 (C-2' u. C-6'/ /C-3' u. C-5', $^1J_{C,H}$: 163 ± 1), 126.5 (C-5 u. C-6, $^1J_{C,H}$: 164), 120.9 (C-1'), 113.3 (C-4 u. C-7, $^1J_{C,H}$: 168), 32.7 (1-C u. 3-C, $^1J_{C,H}$: 144).

II. N,N'-Dimethyl-N-(2-chlor)phenylbenzamidin (40) läßt sich ebenfalls, aber in schlechteren Ausbeuten, zum Benzimidazoliumsalz 39 (hier als Chlorid anfallend) zyklisieren.
250 mg (0,97 mMol) 40 wurden 20 Stunden in 10 ml Brombenzol gekocht und der Ansatz anschließend wie unter I beschrieben aufgearbeitet. Das weiße, feinkristalline Zyklisierungsprodukt stimmte in den ^{1}H-NMR- und IR-Daten mit 39 völlig überein - von dem erwarteten Ausbleiben einer NO_2^- -Vibration natürlich abgesehen.

Schmp.: 305 °C

Ausbeute: 62 mg (25 % d. Th.)

N,N'-Dimethyl-N-(2-chlor)phenylbenzamidin (40a)



8,50 g (0,06 Mol) 2-Chlor-N-methylanilin (aus 2-Chloranilin durch Methylierung mit Dimethylsulfat zugänglich [87]) werden in 50 ml Benzol gelöst und bei 10°C unter ständigem Rühren tropfenweise mit 9,22 g (0,06 Mol) N-Methylbenzimidchlorid in 20 ml Benzol versetzt. Anschließend rührt man noch 4 Stunden bei Raumtemperatur, trennt das ausgefallene Hydrochlorid von 40 ab und nimmt es in 100 ml Wasser auf. Es werden dann 100 ml CCl_4 und unter kräftigem Rühren eine eisgekühlte Lösung von 2,4 g (0,06 Mol) Natriumhydroxid in 100ml Wasser zugesetzt. Man trennt im Scheidetrichter die wäßrige Phase ab und schüttelt noch 3mal mit je 50 ml CCl_4 aus. Die vereinigten CCl_4-Anteile werden über $CaCl_2$ getrocknet. Danach zieht man das Lösungsmittel ab und entfernt die letzten Reste an der Ölpumpe. Das als viskoses Öl erhaltene Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation am Hochvakuum gereinigt. 40 geht bei 118-20 °C/0,01 Torr über und kristallisiert beim Anreiben mit Brombenzol aus. Die farblosen Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt und mit wenig eiskaltem Petrolether gewaschen.

Schmp.: 68-70 °C

Ausbeute (Rohprodukt): 10,71 g (69 % d. Th.)

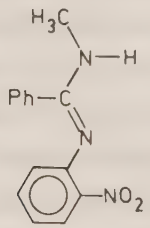
Analyse: $C_{15}H_{15}ClN_2$ (258,75)

Ber.:	69,62 % C	5,84 % H	10,82 % N	13,70 % Cl
Gef.:	69,61 % C	5,84 % H	10,72 % N	13,58 % Cl

IR (KBr): 3050 m, 2930 m, 2855 m (ν CH), 1620 s ($\nu_{as}CN_2$), 1600 M (Aromat), 1475 s, 1340 s.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.93 (s, 3-CH_3), 3.23 (s, 1-CH_3), 6.95 (m, 4 Phenyl-H), 7.13 (s, 5 Phenyl-H, Benzamidinaromat).

N-Methyl-N'-(2-nitro)phenylbenzamidin (40b)



Zu einer Lösung von 3,45 g (0,025 Mol) o-Nitroanilin in 50 ml Benzol werden unter Rühren 3,84 g (0,025 Mol) N-Methylbenzimidchlorid in 30 ml Benzol zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 5 Stunden bei Zimmertemperatur weiter. Das ausgefallene Hydrochlorid von 41 wird abfiltriert, in 50 ml Chloroform gelöst und bei 0°C unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1,00 g (0,025 Mol) Natriumhydroxid in 10 ml Wasser versetzt. Anschließend trennt man

im Scheidetrichter die wäßrige Phase ab und schüttelt noch 3mal mit je 20 ml $CHCl_3$ aus. Die vereinigten $CHCl_3$-Anteile werden über $CaCl_2$ getrocknet. Danach zieht man das Lösungsmittel ab und entfernt die letzten Reste an der Ölpumpe.

Gelbe Kristalle.

Schmp.: 94-95 °C

Ausbeute: 3,51 g (55 % d. Th.)

Analyse: $C_{14}H_{13}N_3O_2$ (255.27)

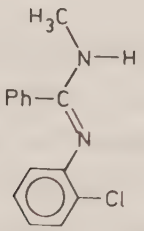
Ber.: 65,87 % C 5,13 % H 16,46 % N

Gef.: 65,85 % C 5,05 % H 16,65 % N

IR (KBr): 3280 s (breit, ν NH), 1610 s, 1585 s, 1540 s, 1500 s, 1330 s ($\nu_{sym}NO_2$).

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 2,85 (d, J=5.0, N-CH_3), 7.30 (s, 5 Phenyl-H, Benzamidinaromat), 7.1 (m, 4 Phenyl-H), 7.5 (bq, N-H).

N-Methyl-N'-(2-chlor)phenylbenzamidin (40c)



42 wird analog 41 synthetisiert.

Reaktionsansatz: 6,38 g (0,05 Mol) o-Chloranilin,
7,68 g (0,05 Mol) N-Methylbenzimidchlorid.
Aus dem Hydrochlorid wird die Base 42 entsprechend mit 2,0 g (0,05 Mol) Natriumhydroxid freigesetzt.

Farblose Kristalle.

Schmp.: 87-88 °C

Ausbeute: 8,08 g (66 % d. Th.)

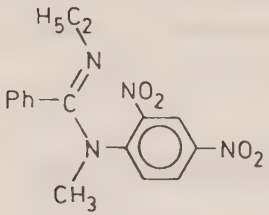
Analyse: $C_{14}H_{13}ClN_2$ (244,72)

Ber.:	68,71 % C	5,35 % H	11,44 % N	14,48 % Cl
Gef.:	68,51 % C	5,29 % H	11,46 % N	14,20 % Cl

IR (KBr): 3260 s (breit, νNH), 1610 s, 1600 s, 1550 s (breit).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.95 (bs, N-CH_3), 4.80 (bs, NH), 6.7 (m, 4 Phenyl-H), 7.20 (s, 5 Phenyl-H, Benzamidinaromat).

N-(2,4-Dinitro)phenyl-N'-ethyl-N-methylbenzamidin (41 a)



I. 5,28 g (0,025 Mol) N-Ethyl-2,4-dinitroanilin werden in 50 ml trockenem Dimethylformamid (DMF) gelöst und bei 0 °C unter ständigem Rühren in kleinen Portionen mit 600 mg (0,025 Mol) Natriumhydrid (von Paraffin befreit) versetzt. Nach zwei Stunden läßt man eine Lösung von 3,84 (0,025 Mol) N-Methylbenzimidchlorid in 20 ml wasserfreiem DMF zutropfen, wobei ein Farbwechsel der Reaktionslösung von tiefrot nach gelb eintritt. Anschließend wird noch eine Stunde bei Raum-

temperatur weitergerührt. Danach setzt man den Ansatz zuerst vorsichtig (Natriumhydrid!), dann in größeren Anteilen 200 ml Wasser zu, und extrahiert in einem Scheidetrichter 3mal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten Etherauszüge werden zur Entfernung von DMF nochmals mit je 200 ml Wasser 2mal ausgeschüttelt. Die Etherphase wird über Natriumsulfat getrocknet und dann am Rotavapor (ohne über Raumtemperatur zu erwärmen!) eingeengt.

Aus dem zurückbleibenden viskosen Öl kristallisiert 41a beim Verreiben mit wenig Ether aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation stellt man den Rückstand einige Stunden in den Kühlschrank, saugt die Kristalle ab und kristallisiert aus Methylenchlorid/Petroether (1/1) um.

Gelbe Kristalle (im Kühlschrank aufzubewahren).

Schmp.: 93-94 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 2,46 g (30 % d. Th.)

II. Analog zu I., jedoch ausgehend von 4,93 g (0,025 Mol) N-Methyl-2,4-dinitroanilin und 4,19 g (0,025 Mol) N-Ethylbenzimidchlorid.

Ausbeute: 3,69 g (45 % d. Th.)

Analyse: $C_{16}H_{16}N_4O_4$ (328,33)

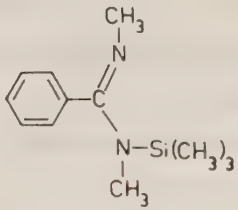
Ber.:	58,53 % C	4,91 % H	17,06 % N
Gef.:	58,66 % C	4,95 % H	17,26 % N

IR (KBr): 3085 m, 2960 m (ν CH), 1640 s ($\nu_{as}CN_2$), 1595 s (Aromat), 1510 s ($\nu_{as}NO_2$), 1310 s (sehr breit, $\nu_{sym}NO_2$).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 0,97 (t, J=7.0, C-CH_3), 3.05 (q, J=7.0, -CH_2-), 3.12 (s, 1-CH_3), 7.43 (m, 5-Phenyl-H u. 6'-H), 8.38 (dd, J=9.0, 2.7, 5'-H), 8.64 (d, J=2.7, 3'-H).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) von N-(2,4-Dinitro)phenyl-N-ethyl-N'-methylbenzamidin (41b): 1.17 (t, J=7.0, C-CH_3), 2.80 (s, 1-CH_3), 3.69 (q,J=7.0, -CH_2),7.43 (m, 5 Phenyl-H u. 6'-H), 8.34 (dd, J=9.0, 2.7, 5'-H), 8.57 (d, J=2.7, 3'-H).

N,N'-Dimethyl-N-trimethylsilylbenzamidin (45)



45 wird nach Weg B synthetisiert, jedoch erfolgt die Umsetzung bie 0°C und in THF als Lösungsmittel.

Reaktionsansatz: 5,92 g (0,04 Mol) N,N'-Dimethylbenzamidin (1) u. 4,4 g (0,04 Mol) Trimethylsilan.

Aufarbeitung: Unter völligem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand - ohne das Lithiumchlorid abzutrennen - im Hochvakuum destilliert.

Sehr hydrolyseempfindliches farbloses Öl.

Sdp.: 73-74 °C / 0,35 Torr (Lit. [88]: 63-64 °C /0.1 Torr)

Ausbeute: 7,50 g (85 % d. Th.; Lit. [88]: 86 % d. Th.)

Analyse $C_{12}H_{20}N_2Si$ (220,39)

Ber.: 65,40 % C 9,15 % H

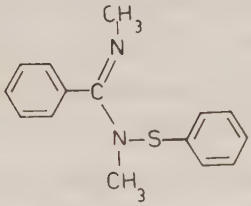
Gef.: 65,37 % C 9,22 % H (Lit. [88]: 66,20 % C 9,43 % H)

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit von 45 konnte N nach dem angewandten Verfahren nicht bestimmt werden.

IR (Film): 2940 S (ν CH), 1620 S (ν CN_2), 1600 S (Aromat)

^{1}H-NMR (D_8-Toluol): 0.00 (s, Si-CH_3), 2.51 (s, 1-CH_3 u 3-CH_3), 6.92 (m, Phenyl-H).

N,N'-Dimethyl-N-phenylsulfenylbenzamidin (47)



Die Darstellung erfolgt nach Weg A durch Umsetzung von 1 mit 1,45 g (0,01 Mol) Phenylsulfenychlorid. Das Rohprodukt wird aus Petrolether umkristallisiert.

Farblose Nadeln.

Schmp.: 45 °C

Ausbeute: 1,92 g (75 % d. Th.)

Analyse: $C_{15}H_{16}N_2S$ (256,37)

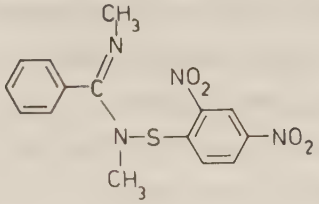
Ber.: 70,28 % C 6,29 % H 10,93 % N 12,51 % S

Gef.: 70,13 % C 6,24 % H 10,83 % N 12,86 % S

IR (KBr): 2920 m (breit, ν CH), 1635 s (ν_{as} CN_2), 1598 m (Aromat), 1305 s (breit).

^{1}H-NMR (CCl_4): 2.83 (s, 3-CH_3), 3.37 (s, 1-CH_3), 7.02 (m, Phenyl-H).

N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenylsulfenylbenzamidin (48)



48 wird wie 47 nach Weg A synthetisiert, jedoch sind zum Lösen von2,35 g (0,01 Mol) 2,4-Dinitrophenylsulfenylchlorid 250 ml Ether notwendig. Bei der Reaktion fällt 48 zusammen mit dem Hydrochlorid vom N,N'-Dimethylbenzamidin (1a) aus. Der gelbe Niederschlag wird auf einer Fritte gesammelt und mehrmals mit eiskaltem Wasser gewaschen, um 1a zu entfernen. Der Rückstand wird am Hochvakuum getrocknet und aus Petrolether/Methylenchlorid umkristallisiert.

Gelbe Nadeln, die sich nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur braun verfärben.

Schmp.: 98 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 2,00 g (58 % d. Th.)

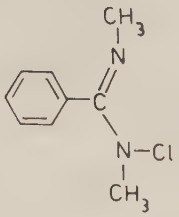
Analyse: $C_{15}H_{14}N_4O_4S$ (346,36)

Ber.:	52,02 % C	4,07 % H	16,18 % N	9,26 % S
Gef.:	52,06 % C	4,09 % H	16,16 % N	9,22 % S

IR (KBr): 3060 m (ν CN), 1640 s ($\nu_{as}CN_2$), 1595 s (Aromat), 1520 s ($\nu_{asym}NO_2$), 1340 s ($\nu_{sym}NO_2$), 1300 s.

^{1}H-NMR (D_6-DMSO): 2.70 (s, 3-CH_3), 3.12 (s, 1-CH_3), 7.03 (m, Phenyl-H), 7.69 u. 8.48 (2x m, 3'-,5'- u. 6'-H, ABX-System).

N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin (49)



5,92 g (0,04 Mol) N,N'-Dimethylbenzamidin (1) werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 80 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und auf -50°C abgekühlt. Dazu wird unter gutem Rühren langsam eine Lösung von 4,34 g (0,04 Mol) frisch bereitetem t-Butylhypochlorit in 20 ml trockenem Methylenchlorid getropft. Nach 1 Stunde erwärmt man auf Raumtemperatur und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in eine trockene Destillationsapparatur überführt und am Hochvakuum in eine bis auf -5 bis -10°C abgekühlte Vorlage destilliert, in der 49 auskristallisiert.

Hydrolyseempfindliches, schwach grünlich gefärbtes Öl.

Sdp.: 53 - 54 °C / 0,01 Torr

Ausbeute: 6,21 g (85 % d. Th.)

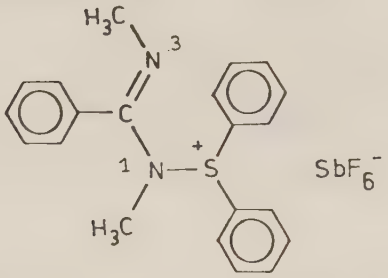
Analyse: $C_9H_{11}ClN_2$ (182,65)

Ber.:	59,18 % C	6,07 % H	15,34 % N
Gef.:	58,97 % C	5,89 % H	15,12 % N

IR (Film): 2915 m (ν CH), 1645 s ($\nu_{as}CN_2$), 1600 w (Aromat), 1280 s.

^{1}H-NMR (D_8-Toluol): 2.97 (s, 3-CH_3), 3.16 (s, 1-CH_3),
7.1 (s, Phenyl-H).

N^1-Methyl-N^1-(N^3-methyl)benzimidoylamino-diphenylsulfonium-hexafluoroantimonat (50)



Zu einer Lösung von 3,65 g (0,02 Mol) 49 in 50 ml Methylenchlorid werden bei Raumtemperatur unter Rühren 3,72 g (0,02 Mol) Diphenylsulfid gegeben. Nach 1 Stunde wird der Reaktionsansatz mit 6,86 g (0,02 Mol) $AgSbF_6$ versetzt und dann 12 Stunden weitergerührt. Anschließend läßt man den Silberchloridniederschlag absetzen und saugt die überstehende klare Lösung ab. Der Rückstand wird 3mal mit je 20 ml Methylenchlorid digeriert. Die vereinigten Methylenchloridanteile werden am Wasserstrahlvakuum eingeengt, letzte Lösungsmittelreste an der Ölpumpe entfernt. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Anreiben mit dem Glasstab zu einer festen Masse, die aus wenig Ethylchlorid umkristallisiert werden kann.

Farblose Kristalle, leicht löslich in Acetonitril, Methylenchlorid und Chloroform. Mit Wasser erfolgt Zersetzung.

Schmp.: > 150 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 4,55 g (40 % d. Th.)

Analyse: $C_{21}H_{21}F_6N_2SSb$ (569,21)

Ber.: 44,31 % C 3,72 % H 4,92 % N 5,63 % S

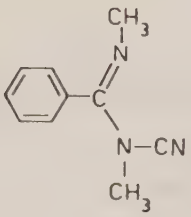
Gef.: 44,07 % C 3,63 % H 4,92 % N 6,04 % S

IR (KBr): 2925 m (ν CH), 1655 s ($\nu_{as}CN_2$), 1450 s, 1300 s.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 2.83 (s, 3-CH_3), 3.08 (s, 1-CH_3),
7.55 (m, 5 Phenyl-H, Benzamidinaromat),
7.80 (s, 10 Phenyl-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 158.3 (C-2), 134.8 (C-4'), 131.2 (C-7 u. C-2'/-6'),
130.0 (C-3'/-5'), 129.6 (C-5/-9), 128.4 (C-6/-8),
127.4 (C-4), 124.5 (C-1'), 38.2/33.6 (1-C/3-C).

N-Cyan-N,N'-dimethylbenzamidin (51)



Die Darstellung erfolgt nach Weg B.

Reaktionsansatz: 5,92 g (0,04 Mol) 1 und 4,25 g (0,04 Mol) Bromcyan.

Aufarbeitung: Ausgefallenes Lithiumbromid wird abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen und das ölige Rohprodukt destillativ gereinigt.

Farbloses viskoses Öl.

Sdp.: 98 - 99 °C / 0,02 Torr

Ausbeute: 5,96 g (86 % d. Th.)

Analyse: $C_{10}H_{11}N_3$ (173,22)

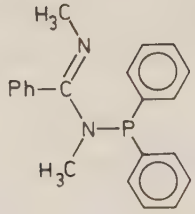
Ber.: 69,34 % C 6,40 % H 24,25 % N

Gef.: 69,27 % C 6,42 % H 24,50 % N

IR (Film): 2220 s (ν C=N), 1665 s ($\nu_{as}CN_2$), 1315 s, 1290 s.

^{1}H-NMR (CCl_4): 2.93 (s, 3-CH_3), 3.19 (s, 1-CH_3), 7.35 (m, Phenyl-H).

N,N'-Dimethyl-N-diphenylphosphinylbenzamidin (52)



52 wird wie 51 nach Weg B dargestellt, jedoch erfolgt die Umsetzung in Ether und bei 0°C.

Reaktionsansatz: 8,89 g (0,06 Mol) 1 und 13,24 g (0,06 Mol) Chlordiphenylphosphin.

Aufarbeitung: Ausgefallenes Lithiumchlorid wird in einer Umkehrfritte abgetrennt und 3mal in Ether gewaschen. Aus den vereinigten Etherfiltraten erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels Verb. 52 als feinkristallines weißes Pulver. Das Produkt ist unter Inertgas aufzubewahren.

Schmp.: >75 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 16,9 g (85 % d.Th.)

Analyse: $C_{21}H_{21}N_2P$ (332,38)

Ber.: 75,88 % C 6,37 % H 8,43 % N

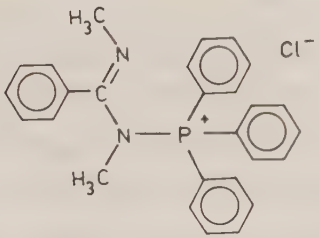
Gef.: 75,60 % C 6,44 % H 8,52 % N

IR (KBr): 3050 m, 2930 m (ν CH), 1635 s ($\nu_{as}CN_2$), 1600 m, 1320 s, 1310 s.

^{1}H-NMR (D_8-Toluol): 3.16 (d, $^3J_{P-H}$=1.0, 1-CH_3), 3.17 (s, 3-CH_3), 7.4 (m, 15 Phenyl-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 165.0 (C-2, J_{P-C}:37.1), 136.9 (C-1', $^1J_{P-C}$:16.9), 135.4 (C-4, $^3J_{P-C}$:5.5), 131.9 (C-2'/-6', $^2J_{P-C}$:20.6), 128.9/128.7/128.5 (C-5/-9/C-6/-8/C-7), 128.4 (C-3'/-5', $^3J_{P-C}$:5.5), 38.7 (3-C, $^4J_{P-C}$:2.5), 127.9 (C-4', $^4J_{P-C}$:4.7), 33.7 (1-C, $^2J_{P-C}$:8,6).

N^1-Methyl-N^1-(N^3-methyl)benzimidoylamino-triphenylphosphonium--chlorid (53)



I. Zu einer Lösung von 2,62 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin in 30 ml Benzol werden unter Eiskühlung und gutem Rühren 1,83 g (0,01 Mol) 49 in 20 ml Methylenchlorid getropft. Anschließend erwärmt man auf Raumtemperatur und läßt 15 bis 20 Stunden weiterrühren. Nach Abziehen des Methylenchlorids am Wasserstrahlvakuum kristallisiert 53 innerhalb von einigen Stunden aus der benzolischen Lösung aus. Die Kristalle werden in einer Umkehrfritte abgetrennt und zuerst mit Benzol, dann

mit Petrolether gewaschen. Letzte Lösungsmittelreste entfernt man am Hochvakuum.

Feinkristallines weißes Pulver, leicht löslich in Chloroform und Methylenchlorid. Die Substanz ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Schmp.: 180 °C

Ausbeute: 3,51 g (79 % d. Th.)

Analyse: $C_{27}H_{26}ClN_2P$ (444,94)

Ber.:	72,89 % C	5,89 % H	6,30 % N	7,98 % Cl
Gef.:	72,42 % C	5,85 % H	6,39 % N	8,12 % Cl

IR: s. unter 53a

^{1}H-NMR: s. Tab. 6 (S. 92)

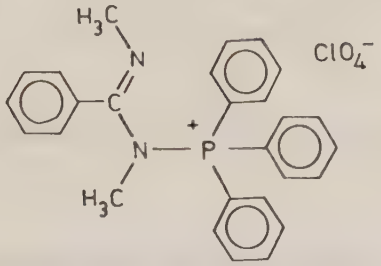
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 157.6 (C-2), 133.2 (C-4', $^4J_{P-C}$:2.4), 132.0 (C-2'/-6', $^2J_{P-C}$:11.0), 129.6 (C-7), 128.7 (C-3'/-5', $^3J_{P-C}$:13.4), 128.2 (C-5/-9), 126.8 (C-6/-8), 126.4 (C-4, $^3J_{P-C}$:4.9), 119.4 (C-1', $^1J_{P-C}$:105.0), 34.8 (1-C u. 3-C).

II. Die Darstellung von 53 kann auch analog zur von Appel et al. [57a] beschriebenen Aminophosphoniumsalz-Synthese erfolgen. Dazu werden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß 2,62 g (0,01 Mol) Triphenylphosphin, 2,61 g (0,017 Mol) CCl_4 und 1,48 g (0,01 Mol) 1 gemeinsam in 20 ml trockenem Benzol gelöst. Der Ansatz wird eine Stunde bei 50 °C, dann 48 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. 53 scheidet sich dabei aus der benzolischen Lösung als Öl ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels reibt man den Rückstand mit wenig Ethylchlorid/Ether an und behandelt die so erhaltene kristalline Substanz wie unter I beschrieben weiter. Das Produkt stimmt in allen physikalischen und spektroskopischen Daten mit dem nach I erhaltenen Salz überein.

Ausbeute: 3,07 g (69 % d. Th.)

^{31}P NMR: s. Seite 87 u. Abb. 20

N^1-Methyl-N^1-(N^3-methyl)benzimidoylamino-triphenylphosphonium--perchlorat (53a)



1,11 g (0,025 Mol) 53 und 0,86 (0,025 Mol) Tetrabutylammoniumperchlorat werden gemeinsam in 5 ml Methylenchlorid gelöst. Beim Anreiben der eisgekühlten viskosen Lösung mit dem Glasstab beginnt 53a auszukristallisieren. Zur Vervollständigung der Kristallisation stellt man über Nacht in den Kühlschrank, sammelt anschließend die gebildeten farblosen Kristalle auf einer Umkehrfritte und wäscht mit wenig eiskaltem Ethylenchlorid nach.

Schmp.: >170 °C (Zersetzung)

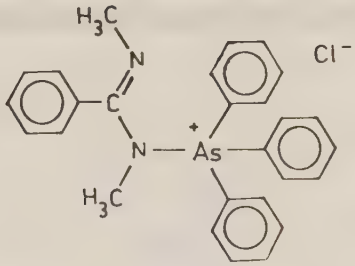
Ausbeute: 0,89 g (70 % d. Th.)

Analyse: $C_{27}H_{26}ClN_2O_4P$ (508,94)

Ber.:	63,72 % C	5,15 % H	5,50 % N	6,97 % Cl
Gef.:	63,46 % C	5,44 % H	5,43 % N	7,15 % Cl

IR (KBr): 3055 m, 2910 m (ν CH), 1665 s ($\nu_{as}CN_2$), 1435 s, 1310 s, 1085 (νClO_4^-).

N^1-Methyl-N^1-(N^3-methyl)benzimidoylamino-triphenylarsonium--chlorid (57)



Eine Lösung von 3,06 g (0,01 Mol) Triphenylarsin in 30 ml Benzol wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1,83 g (0,01 Mol) 49 versetzt. Nach 15 Stunden wird der entstandene Niederschlag von 57 in einer Umkehrfritte abgetrennt und zuerst mit etwa 10-20 ml Benzol, dann mit wenig (5-10 ml) Petrolether nachgewaschen. Aus dem so erhaltenen Filtrat kristallisiert weiteres Arsoniumchlorid 57 beim längeren Stehenlassen (ca. 24 Stunden) in farblosen Nadeln aus. Das Salz 57 ist leicht löslich in Chloroform und Methylenchlorid, schwerlöslich in Benzol. In Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft erfolgt rasche Zersetzung.

Schmp.: 188 - 190 °C

Ausbeute: 4,20 g (86 % d. Th.)

Analyse: $C_{27}H_{26}AsClN_2$ (488,89)

Ber.:	66,33 % C	5,36 % H	7,25 % Cl
Gef.:	66,27 % C	5,35 % H	7,15 % Cl

IR (CH_2Cl_2): 1660 s ($\nu_{as}CN_2$), 1485 m, 1440 s, 1320 s.

IR (Nujol): 1665 s ($\nu_{as}CN_2$), 470 s, 460 s, 360 s, 320 m.

^{1}H-NMR: s. Tab. 6, S. 92

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 160.3 (C-2), 133.1 (C-4'), 131.2 (C-2'/-6'), 130.2 (C-7), 130.0 (C-3'/-5'), 128.8 (C-5/C-9), 127.3 (C-6/-8), 126.8 (C-4), 124.4 (C-1'), 34.4 (1-C u. 3-C).

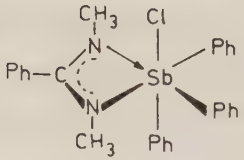
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Amidino-stiborane 68

Unter strengem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit (vgl. Allg. Bemerkungen, S. 128) werden 0,01 Mol des betreffenden Stibins+ in etwa 50 ml Benzol gelöst. Bei 10°C läßt man unter Rühren eine Lösung von 0,01 Mol N-Chlor-N,N'-dimethylbenzamidin (49) in 20 ml Benzol zutropfen. Nach 15-20stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert, der verbleibende Rückstand evtl. kurz mit dem Glasstab angerieben und zur Kristallisation einige Stunden stehengelassen. Die gebildeten Kristalle werden anschließend über eine Umkehrfritte abgetrennt und mehrmals mit wenigen ml Benzol, dann mit Petrolether gewaschen.

+ Die Darstellung von Chlordiphenylstibin (64b) und Dichlorphenylstibin (64c) erfolgte nach Lit. [89], ausgehend von Triphenylstibin (64a) und Antimontrichlorid (64d). (64a und 64d wurden von der Fa. Merck bezogen.) Zur Handhabung von 64b und 64c vgl. [90].

Die spektroskopischen Daten von 68a-d sind den Tabellen 7,8 und 9 (S. 105, 110 und 111) zu entnehmen.

Chlor-(N,N'-dimethylbenzamidino)-triphenylstiboran 68a



I. Eingesetzte Mengen: 3,53 g Triphenylstibin und 1,82 g 49. Man erhält farblose Kristalle, die sich an der Luft und in Gegenwart von Feuchtigkeit rasch zersetzen.

Schmp.: > 196 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 4,70 g (88 % d. Th.)

Analyse: $C_{27}H_{26}ClN_2Sb$ (535.72)

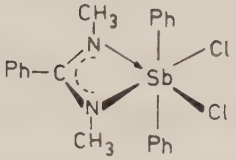
Ber.:	60,53 % C	4,89 % H	5,23 % N	6,62 % Cl
Gef.:	60,07 % C	5,03 % H	5,18 % N	6,85 % Cl

II. 68a kann ebenfalls aus der Umsetzung von N,N'-Dimethyl- - N-trimethylsilylbenzamidin (45) und Dichlortriphenylstiboran (70) erhalten werden.

2,20 g (0,01 Mol) 45 und 4,23 g (0,01 Mol) 70 werden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß gemeinsam in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Man kocht 18 Stunden unter Rühren am Rückfluß, entfernt danach das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus wenig Ethylchlorid um. Das Produkt stimmt in allen spektroskopischen und physikalischen Daten mit 68a überein.

Ausbeute: 1,34 g (25 % d. Th.)

Dichlor-(N,N'-dimethylbenzamidino)-diphenylstiboran (68b)



Eingesetzte Mengen: 3,11 g Chlordiphenylstibin und 1,82 g 49. 68b kristallisiert aus Benzol in farblosen Kristallen aus, die evtl. Lösungsmittelmoleküle einschließen. Zur Entfernung restlichen Benzols werden die Kristalle pulverisiert und am Hochvakuum getrocknet. An der Luft und in Gegenwart von Wasser erfolgt Zersetzung von 68b.

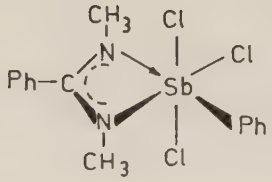
Schmp.: >160 °C (Zersetzung)

Ausbeute: 4,10 g (83 % d. Th.)

Analyse: $C_{21}H_{21}Cl_2N_2Sb$ (494,07)

Ber.:	51,05 % C	4,28 % H	5,67 % N	14,35 % Cl
Gef.:	50,84 % C	4,22 % H	5,42 % N	14,10 % Cl

N,N'-Dimethylbenzamidino-phenyl-trichlorstiboran 68c



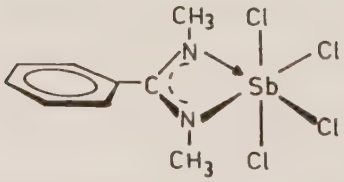
Eingesetzte Mengen: 2,70 g Dichlorphenylstibin u. 1,82 g 49.

68c wird aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert.

Schwach grünlich-gelb gefärbte Kristallnadeln. Die Substanz wird an der Luft und in Gegenwart von Wasser langsam zersetzt.

Schmp.:	140 - 45 °C (Zersetzung)			
Ausbeute:	3,53 g (78 % d. Th.)			
Analyse:	$C_{15}H_{16}Cl_3N_2Sb$ (452.41)			
Ber.:	39,82 % C	3,56 % H	6,19 % N	23,51 % Cl
Gef.:	40,13 % C	3,75 % H	6,10 % N	23,11 % Cl

N,N'-Dimethylbenzamidino-tetrachlorstiboran (68d)



Eingesetzte Mengen: 2,28 g Antimontrichlorid und 1,82 g 49. Beim Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Ether erhält man gelbe, quaderförmige Kristalle.

Schmp.:	166 °C			
Ausbeute:	3,90 g (95 % d. Th.)			
Analyse:	$C_9H_{11}Cl_4N_2Sb$ (410,76)			
Ber.:	26,32 % C	2,70 % H	6,82 % N	34,52 % Cl
Gef.:	26,32 % C	2,65 % H	6,69 % N	34,78 % Cl

Literaturverzeichnis

1) L.V. Pavlova und F.Y. Rachinskii, Russ. Chem. Rev. 37, 587 (1968).

2) J.W. Schulenberg und S. Archer, Org. React. 14, 1 (1965).

3) D.G. Neilson in S.Patai, The Chemistry of Amidines and Imidates, S. 419, John Wiley & Sons, New York 1975.

4) A.W. Chapman, J. Chem. Soc. 1930, 2458; A.W. Chapman und C.H. Perrot, J. Chem. Soc. 1932, 1770.

5) V.I. Minkin, L.P. Olekhnovich, Yu.A. Zhdanov, I.E. Mikhailov, V.P. Metlushenko, und N.M. Iranchenko, Zh. Org. Khim. 12, 1271 (1976).

6) V.I. Minkin, L.P. Olekhnovich, Yu.A. Zhdanov, I.E. Mikhailov und V.P. Metlushenko, Zh. Org. Khim. 11, 448 (1975).

7) O. Mumm, H. Hesse und H. Volquartz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48, 379 (1915).

8) D.G. McCarthy und A.F.Hegarty,J.Chem. Soc. Perkin Trans.2 1977, 1085.

9) G. Häfelinger in S. Patai, The Chemistry of Amidines and Imidates, S. 17, John Wiley & Sons, New York 1975.

10) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 248, Thieme, Stuttgart 1973.

11) T. Winkler, W. von Philipsborn, J. Stroh, W. Silhan und E. Zbiral, J. Chem. Soc. D 1970, 1645.

12) K.A. Jensen und L. Henriksen, Acta Chem. Scand. 29, 877 (1975).

13) Vgl. dazu: R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969).

14) A. Ingendoh, Dissertation Marburg 1977.

15) H.Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970).

16) Z. Rappoport und R. Ta-Shma, Tetrahedron Lett. 1972, 5281.

17) M.L. Filleux, N. Naulet, J. P. Doris, G. J. Martin, J. Pornet und L. Miginiac, Tetrahedron Lett. 1974, 1435.

18) wie 9), S. 61.

19) H. Lumbroso und G. Pifferi, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 3401.

20) wie 9), S. 69.

21) wie 10), S. 248.

22) J.A. Berson und L. Salem, J. Am. Chem. Soc. 94, 8918 (1972).

23) vgl. dazu: N. T. Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, 1. Aufl., S. 23, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

24) E. C. Taylor und A. McKillop, Adv. Org. Chem. 7, 105 (1970).

25) E. Breitmaier und W. Voelter, ^{13}C-NMR-Spectroscopy, S. 71/72, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

26) H. M. Wolff und K. Hartke, Tetrahedron Lett. 1977, 3453.

27) G. Bartoli und P. E. Todesco, Acc. Chem. Res. 10, 125 (1977).

28) J. R. Beck, Tetrahedron 34, 2057 (1978).

29) K. Rasheed und J. D. Warkentin, J. Org. Chem. 42, 1265 (1977).

30) P. N. Preston und G. Tennant, Chem. Rev. 72, 627 (1972).

31) A. H. Khutier, T. Y. Ahmed und L. I. Jallo, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 1001.

32) A. V. El'tsov und V. S. Kusnetsov, Zh. Org. Khim. 2, 1482 (1966).

33) B. F. Rider und M. G. Mellon, Anal. Chem. 18, 96 (1966).

34) S. G. Kuznetzov, A. S. Petrov und I. N. Somin, Khim. Geterotsikl. Soedin., Sb. 1: Azotsoderzhashchie Geterotsikly, S. 146, S. Hillers, Riga (USSR) 1967; C. A. 70, 87666p (1969).

35) A.M. Simonov und N.D. Vitkevitch, Zh. Obshch. Khim. 29, 2404 (1959); C.A. 54, 9896a (1960).

36) P.S. Pregosin und E.W. Randall, J. Chem. Soc. D 1971, 399.

37) J. Karabatsos und R.A. Taller, J. Am. Chem. Soc. 86, 4373 (1964).

38) A. Mannschreck, A. Mattheus und G. Rissmann, J. Mol. Spectrosc. 23, 15 (1967).

39) Sammelreferat: P.N. Preston, Chem. Rev. 74, 279 (1974).

40) E. Kleinpeter und R. Borsdorf, J. Prakt. Chem. 315, 765 (1973).

41) R.J. Pugmire und D.M. Grant, J. Am. Chem. Soc. 93, 1880 (1971).

42) M.J. Strauss, Chem. Rev. 70, 667 (1970).

43) O.J. Scherer und P. Hornig, Chem. Ber. 101, 2533 (1968).

44) A.G. Brook, D.M. MacRae und A.R. Bassindale, J. Organometal. Chem. 86, 185 (1975).

45) M.T. Reetz, M. Klement, M. Plachky und N. Greif, Chem. Ber. 109, 2728 (1976).

46) H.Kwart und J. Slutsky, J. Am. Chem. Soc. 94, 2515 (1972).

47) C.H. Yoder, W.C. Copenhafer und B. Du Beshter, J. Am. Chem. Soc. 96, 4283 (1974).

48) W. Walter und H.W. Lüke, Angew. Chem. 87, 420 (1975).

49) E. Kühle, The Chemistry of the Sulfenic Acids, S. 120, Thieme, Stuttgart 1973.

50) T. Fuchigami und K. Odo, Chem. Lett. 1974, 247.

51) T.L. Gilohrist, C.J. Moody und C.W. Rees, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 1964.

52) T. Fuchigami und K. Odo, Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 1793 (1977).

53) H. Sisler, A. Sarkis, H. Akuja, R. Drago und N. Smith, J. Am. Chem. Soc. 81, 2982 (1959).

54) C. Stratton und H. Sisler, J. Inorg. Chem. 5, 2003 (1966).

55) R.L. McKenny und H. Sisler, J. Inorg. Chem. 6, 1178 (1967).

56) A.H. Cowley, M.J.S. Dewar, W.R. Jackson und W.B. Jennings, J. Am.Chem. Soc. 92, 5208 (1970).

57) a) R. Appel, R. Kleinstück, K.D. Ziehn und F. Knoll, Chem. Ber. 103, 3631 (1970).
b) R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975).

58) Vgl. dazu: E.E. Nefant'ev und I.V. Fursenko, Russ. Chem. Rev. 39, 1050 (1970); B.E. Ivanov und V.F. Zheltukhin, Russ. Chem. Rev. 39, 358 (1970).

59) D. Hellwinkel, Chem. Ber. 98, 576 (1965).

60) G.A. Gray, J. Am. Chem. Soc. 95, 7736 (1973).

61) J. Dahlmann und L. Austenat, Liebigs Ann. Chem. 729, 1 (1969).

62) J.D. Smith in A.F. Trotman-Dickenson, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2, S. 665, Pergamon Press, Oxford-New York--Toronto-Sydney-Braunschweig, 1973.

63) P. Gronski, Dissertation, S. 98, Marburg 1976.

64) F.W. Wehrli und T. Wirthlin, Interpretation of Carbon--13 NMR Spectra, S. 197, Heyden, London, New York, Rheine, 1976.

65) C. Jutz und H. Amschler, Chem. Ber. 96, 2100 (1963).

66) P. Frøyen, Acta Chem. Scand. 23, 2935 (1969).

67) L. Kolditz, M. Gitter und E. Rösel, Z. Anorg. Allg. Chem. 316, 270 (1962).

68) H.A. Meinema, A. Mackor und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem. 37, 285 (1972).

69) F.Gerstner und J. Weidlein, Z. Naturforsch. 33b, 24 (1978).

70) T.J. Cardwell, F.G. Nasouri, H.H. McConell und R.J. Maggie, Aust. J. Chem. 21, 359 (1968).

71) R.-A. Laber und A. Schmidt, Z. Anorg. Allgem. Chem. 416, 32 (1975).

72) Vgl. dazu auch: D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, 1. Aufl., S. 284, E. Arnold Publishers, London 1967.

73) R. Okawara und Y. Matsumura in F.G.A. Stone und R. West, Adv. Organomet. Chem. 14, 188 (1976).

74) H.A. Meinema und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem. 55, C 77, (1973).

75) E.L. Muetterties und R.A. Schunn, Quart. Rev. 20, 245 (1966).

76) Sammelreferat: B.M. Mikhailov, Pure Appl. Chem. 49, 749 (1977).

77) Vgl. dazu: S. Saaman in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Band XII/8, Metallorganische Verbindungen, S. 530, Thieme, Stuttgart 1978.

78) Vgl. dazu: E. Maslowsky, Vibrational Spectra of Organometallic Compounds, S. 144 ff, John Wiley & Sons, New York 1977.

79) H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 147 (1971).

80) D. Leguern, G. Morel und A. Foucaud, Tetrahedron Lett. 12, 955 (1974).

81a) wie 10), S. 66

81b) A.L. Van Geet, Anal. Chem. 40, 2227 (1968).

82) P.Oxley und W.F. Short, J. Chem. Soc. 1947, 382 .

83) a) H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960).
b) K. Hartke, Dissertation, Marburg 1959.

84) F.L. Pyrman, J. Chem. Soc. 1923, 3370.

85) A. Dornow und E. Schleese, Chem. Ber. 91, 1830 (1958).

86) H. Graboyes, G.E. Jaffe, I.J. Pachter, J.P. Rosenbloom, A.J. Villani, J.W. Wilson und J. Weinstock, J. Med. Chem. XI, 571 (1968).

87) H.-H. Stroh und G. Westphal, Chem. Ber. 97, 86 (1964).

88) wie 43), S. 2547.

89) M & T Chemicals Inc., Neth. Appl.6, 505, 216 (1965); C.A. 64, S. 9766 (1966).

90) wie 77), S. 31.

Lebenslauf

9.12.1949	Geboren in Vechta, Kreis Oldenburg, als zweites Kind des Photokaufmanns Hans-Carl Wolff und seiner Ehefrau Adelheid, geb. Kubitza
1.4.1956 - 31.3.1960	Besuch der Volksschule in Holzminden
1.4.1960 - 30.6.1968	Besuch des Gymnasiums in Holzminden (mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig)
21.6.1968	Abitur
1.8.1968 - 31.7.1970	Apothekerpraktikum in der Solling--Apotheke in Holzminden
2.7.1970	Pharmazeutisches Vorexamen in Hildesheim
WS 1970/71 - SS 1973	Studium der Pharmazie an der Philipps--Universität in Marburg/Lahn
6.12.1973	Pharmazeutisches Staatsexamen
30.1.1974	Approbation als Apotheker
WS 1973/74 - SS 1975	Studium der Chemie an der Philipps- - Universität in Marburg/Lahn
12.7.1974	Heirat mit der Lehrerin Ulrike Parthe aus Holzminden
ab WS 1975/76	Beginn der vorliegenden Dissertation am Pharmazeutischen Institut unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K. Hartke
ab 1.1.1976	Wissenschaftlicher Angestellter
24.1.1977	Diplom im Fach Chemie

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren:

Aurich, Bäßler, Böhme, Buß, Dehnicke, Ebel, Eger, Follmann, Försterling, Haake, Hartke, Hensel, Hoffmann, Kadenbach, Kating, Kindl, Koransky, List, Luck, Nultsch, Otto, Reichardt, Schmitz, Schweig, Seitz, Unterhalt, Walcher.